



SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

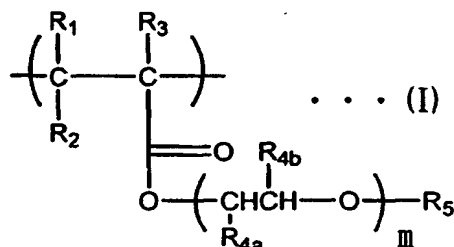
添付公開書類:

— 国際調査報告書

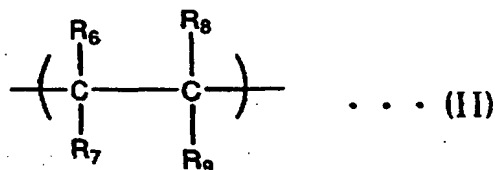
(57) 要約:

本発明は、熱的特性、物理的特性及びイオン伝導度が優れていて、実用レベルに近い高分子固体電解質、特に、全固体電解質、及びそれを製造するための組成物を提供することを目的とする。

式 (I)



(式中、 $R_1 \sim R_3$  は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 $R_{4a}$  及び $R_{4b}$  は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $R_5$  は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 $m$ は1～100のいずれかの整数を表す。) で表される繰り返し単位、及び式 (I I)



(式中、 $R_6$  及び $R_8$  は、それぞれ独立して、水素原子、またはC 1～C 10炭化水素基を表し、 $R_9$  は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有する共重合体、並びに電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質用組成物を用いる。

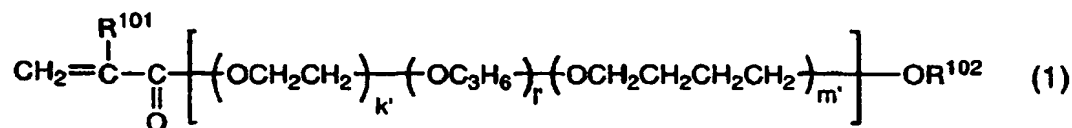
高分子固体電解質用組成物、高分子固体電解質、ポリマー、高分子固体電解質電池、イオン伝導性膜、共重合体、及び、共重合体の製造方法

#### 技術分野：

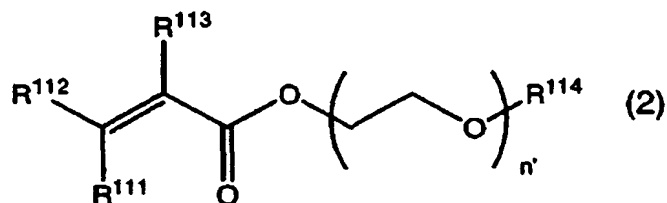
本発明は、電池、キャパシター、センサー、コンデンサー、EC素子、光電変換素子等の電気化学用デバイス材料として好適な高分子固体電解質に関する。

#### 背景技術：

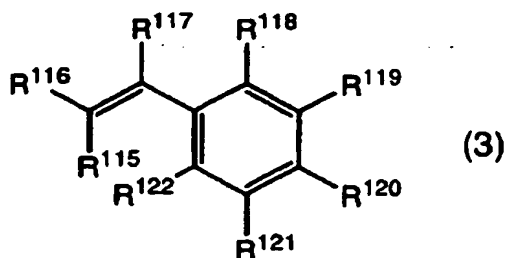
ポリアルキレンオキシド鎖をエステル部位に有するアクリル酸エステル誘導体を繰返し単位として有する共重合体、またはそれらを用いた高分子固体電解質として、例えば、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分(A)として、少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)及び下記一般式(1)で示される重合性モノマー(A2)を含有してなることを特徴とする高分子固体電解質が知られている。(特開2002-216845号公報を参照)



また、少なくとも、式(2)：



(式中、 $\text{R}^{111} \sim \text{R}^{113}$  はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、 $\text{R}^{114}$  は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアシル基を示す。 $n$ は1～20の整数を示す。)で表される単量体(A)及び式(3)：

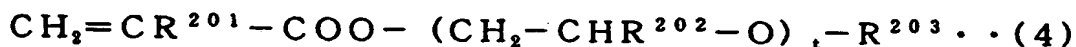


(式中、 $R^{115} \sim R^{117}$  はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基、 $R^{118} \sim R^{122}$  はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基又は炭素数 1～4 のハロアルキル基を示す。ただし、 $R^8 \sim R^{12}$  の少なくとも一つは炭素数 1～4 の  $\alpha$ -ハロアルキル基を示す。) で表される単量体 (B) を含有してなる単量体混合物を共重合させて得られる多分岐高分子及びこれらを用いた固体電解質が知られている。(特開 2001-181352 号公報を参照)

また、(1) 下記極性単量体 1、下記極性単量体 2 および下記極性単量体 3 からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの極性単量体を構成成分として 10～100 モル% 含有するセグメント A、および当該極性単量体を構成成分として 10 モル% 未満含有するセグメント B からなるブロックコポリマーと、(2) エステル化合物とを含有することを特徴とするブロックコポリマー組成物及び該組成物を用いた固体電解質が知られている。

極性単量体 1：少なくとも 1 個の重合性不飽和結合と、ヒドロキシ基、ニトリル基、カルボキシル基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の官能基とを有する極性単量体である。

極性単量体 2：下記一般式 (4) で表される極性単量体である。



[一般式 (4) において、 $R^{201}$  および  $R^{202}$  はそれぞれ水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基、 $R^{203}$  は炭素数 1～5 のアルキル基またはフェニル基、 $t$  は繰り返し数であって、1～25 の整数である。]

極性単量体 3：下記一般式 (5) で表される極性単量体である。



〔一般式(5)において、 $\text{R}^{204}$ は炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^{205}$ は炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基、 $f$ および $g$ は繰り返し数であって、1～20の整数である。〕(特開平11-240998号公報を参照)

発明の開示：

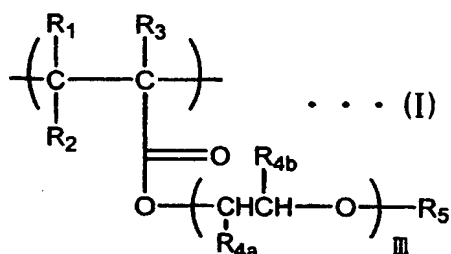
しかしながら、いずれの公報における固体電解質も、熱的特性、物理的特性、イオン伝導度のすべてを満足するものは得られていないという問題があった。

本発明は、熱的特性、物理的特性及びイオン伝導度が優れていて、実用レベルに近い高分子固体電解質、特に、全固体電解質、及びそれを製造するための組成物を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アルコキシポリアルキレングリコール単位からなるグラフト鎖を含有する多分岐高分子中に特定の官能基を有する化合物単位からなる繰り返し単位を導入し、更に前記官能基と反応性を有する架橋剤を配した組成物を用いて高分子マトリックスとすることによりイオン伝導性、熱的特性、及び物理的特性のすべてを満足させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

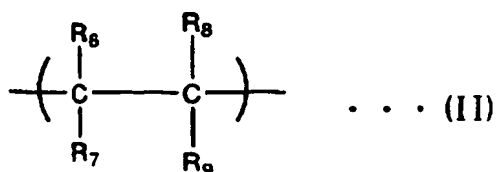
すなわち、本発明は、

(1) 式(I)



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_3$ は結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{4a}$ 及び $\text{R}_{4b}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_5$ は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 $m$ は1～100のいずれかの整数を表し、 $m$ が2以上の場合、 $\text{R}_{4a}$ 同士、 $\text{R}_{4b}$ 同士は、同一又は相異なってもよい。)で表される繰

り返し単位、及び式 (I I)



(式中、 $R_6$  及び  $R_8$  は、それぞれ独立して、水素原子、または C 1 ~ C 1 0 炭化水素基を表し、 $R_6$  と  $R_8$  は、結合して環を形成してもよく、 $R_7$  は、水素原子、C 1 ~ C 1 0 炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基または、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する有機基を表し、 $R_9$  は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰返し単位を有する共重合体、並びに電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質用組成物に関し、

(2) さらに、架橋剤を含むことを特徴とする (1) に記載の高分子固体電解質用組成物、

(3) 架橋剤を、式 (I I) で表される繰返し単位 1 モルに対して、0. 0 1 ~ 2 モルの範囲で含むことを特徴とする (1) または (2) に記載の高分子固体電解質用組成物、

(4) 架橋剤を、式 (I I) で表される繰返し単位 1 モルに対して、0. 1 ~ 1 モルの範囲で含むことを特徴とする (1) または (2) に記載の高分子固体電解質用組成物、

(5) 式 (I) 及び式 (I I) で表される繰返し単位を有する共重合体中、式 (I) で表される繰返し単位を 5 モル以上含むことを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(6) 式 (I) 及び式 (I I) で表される繰返し単位を有する共重合体中、式 (I I) で表される繰返し単位を 5 モル以上含むことを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

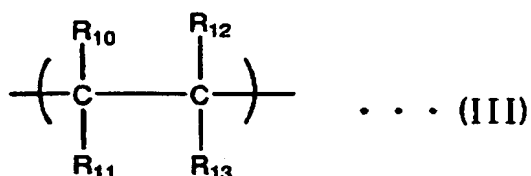
(7) 式 (I) で表される繰返し単位のモル数が、共重合体中の総繰返し単位

モル数に対して、5～99%の範囲であり、式(I I)で表される繰り返し単位  
のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1～95%の範囲で  
あることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成  
物、

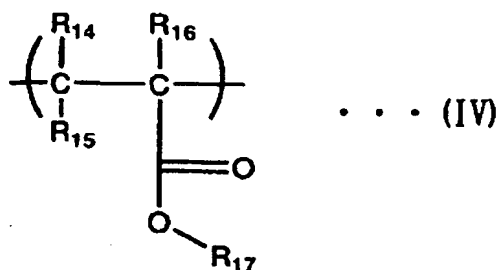
(8) 式(I)で表される繰り返し単位と式(I I)で表される繰り返し単位が、  
ブロックで結合していることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の高  
分子固体電解質用組成物、

(9) 式(I)及び式(I I)で表される繰り返し単位を有する共重合体が、さ  
らに、重合性不飽和単量体から誘導される式(I)及び式(I I)と異なる繰  
返し単位を含むことを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の高分子固体  
電解質用組成物、

(10) 重合性不飽和単量体から誘導される式(I)及び式(I I)と異なる繰  
返し単位が、式(I I I)



(式中、 $R_{10} \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水  
素基を表し、 $R_{13}$ は、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。)、及び式(I  
V)



(式中、 $R_{14} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水  
素基を表し、 $R_{14}$ と $R_{16}$ は、結合して環を形成してもよく、 $R_{17}$ は、C1～C1  
2アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、またはヘテロ環基を表す。)で  
表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位であることを

特徴とする (9) に記載の高分子固体電解質用組成物、

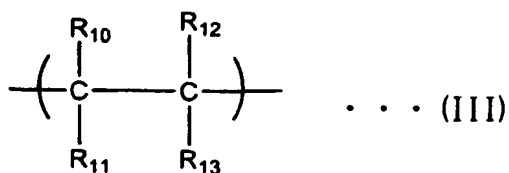
(11) 重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰返し単位を、5 モル以上含むことを特徴とする (9) または (10) に記載の高分子固体電解質用組成物、

(12) 式 (I) で表される繰返し単位、式 (II) で表される繰返し単位、並びに重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰返し単位が、ブロックで結合していることを特徴とする (9) ~ (11) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(13) 式 (I) で表される繰返し単位と重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰返し単位の合計モル数が、共重合体中の総繰返し単位モル数に対して、5 ~ 99 % の範囲であり、式 (II) で表される繰返し単位のモル数が、共重合体中の総繰返し単位モル数に対して、1 ~ 95 % の範囲であることを特徴とする (9) ~ (12) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(14) 共重合体中の総繰返し単位モル数に対して、式 (I) で表される繰返し単位のモル数が 9.9 ~ 80 % の範囲であり、式 (II) で表される繰返し単位のモル数が 0.1 ~ 50 % の範囲であり、重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰返し単位のモル数が 19.9 ~ 90 % であることを特徴とする (9) ~ (13) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(15) 式 (I) 及び式 (II) で表される繰返し単位を有する共重合体が、式 (I) で表される繰返し単位を有するブロック鎖 A、式 (II) で表される繰返し単位を有するブロック鎖 B1 及び該ブロック鎖 B1 と同一又は相異なっている式 (II) で表される繰返し単位を有するブロック鎖 B2、並びに、式 (III)

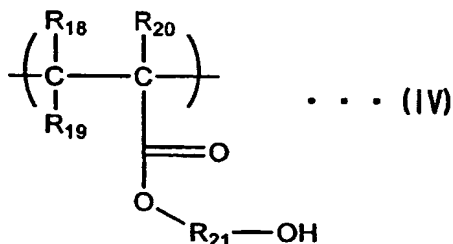


(式中、 $R_{10} \sim R_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 $R_{13}$ は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 1及び該ブロック鎖C 1と同一又は相異なっているでもよい式(I I I)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 2が、B 1、C 1、A、C 2、B 2の順の配置を有する共重合体であることを特徴とする(1)～(14)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(16) B 1、C 1、A、C 2、B 2の順の配置が、B 1—C 1—A—C 2—B 2の結合した配列であることを特徴とする(15)に記載の高分子固体電解質用組成物、

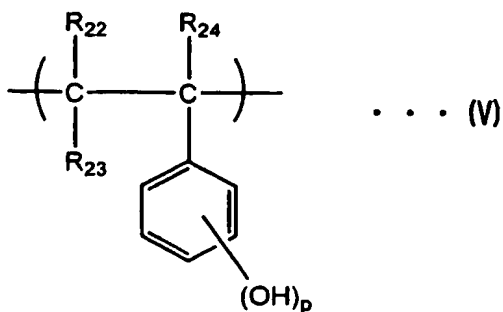
(17) 式(I)及び式(I I)で表される繰り返し単位を含む共重合体の数平均分子量が、5,000～1,000,000の範囲であることを特徴とする(1)～(16)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(18) 式(I I)で表される繰り返し単位が、式(I V)

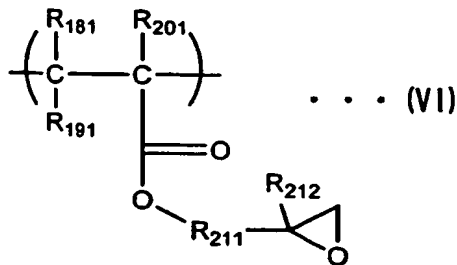


(式中、 $R_{18} \sim R_{20}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 $R_{18}$ と $R_{20}$ は結合して環を形成してもよく、 $R_{21}$ はC 1～C 6アルキレン基、C 6～C 10の2価芳香族炭化水素基、C 3～C 10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。) で表される繰り返し単位、式(V)

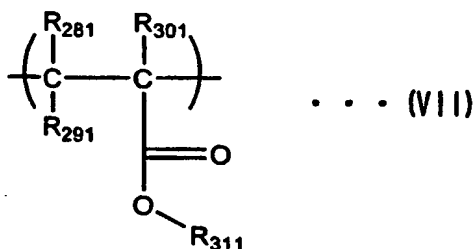




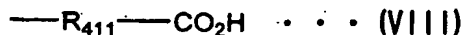
(式中、 $R_{22} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 $p$ は1～3のいずれかの整数を表す。) で表される繰り返し単位、式(V I)



(式中、 $R_{181}$ 、 $R_{191}$ 及び $R_{201}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 $R_{181}$ と $R_{201}$ は結合して環を形成してもよく、 $R_{211}$ はC 1～C 6アルキレン基、C 6～C 10の2価芳香族炭化水素基、C 3～C 10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表し、 $R_{212}$ は、水素原子又はC 1～C 4アルキル基を表す。) で表される繰り返し単位、又は式(V I I)



(式中、 $R_{281}$ 、 $R_{291}$ 及び $R_{301}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 $R_{281}$ と $R_{301}$ は結合して環を形成してもよく、 $R_{311}$ は水素原子又は式(V I I I)



(式中、 $\text{R}_{411}$  は、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$  アルキレン基、 $\text{C}6 \sim \text{C}10$  の2価芳香族炭化水素基、 $\text{C}3 \sim \text{C}10$  の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。) で表される官能基を表す。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする(1)～(17)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(19) 共重合体が、ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする(1)～(18)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(20) 架橋剤が、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物、又は分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする(2)～(19)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

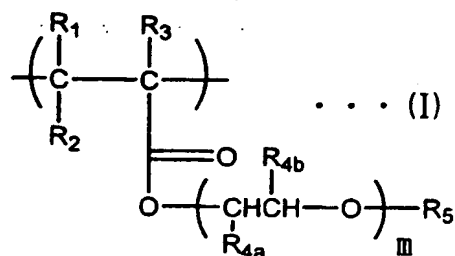
(21) 式(I I)で表される繰り返し単位が、エポキシ基を有する(メタ)アクリル酸誘導体から誘導される繰り返し単位であり、架橋剤がエポキシ硬化剤であることを特徴とする(2)～(19)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(22) 式(I I)で表される繰り返し単位中、 $\text{R}_9$  が、カルボキシル基を有する有機基であり、架橋剤が分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする(2)～(19)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

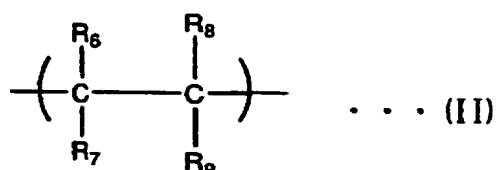
(23) 電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、及びプロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(1)～(22)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(24) 電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする(1)～(23)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物に関する。また、

(25) 式(I)

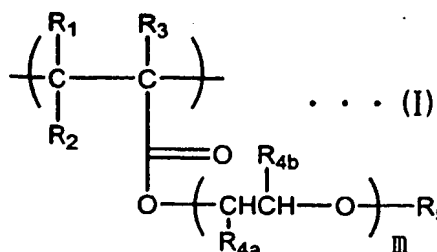


(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  は、それぞれ独立して、水素原子又は  $\text{C}1 \sim \text{C}10$  炭化水素基を表し、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_3$  は結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{4a}$  及び  $\text{R}_{4b}$  は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_5$  は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 $m$  は  $1 \sim 100$  のいずれかの整数を表し、 $m$  が  $2$  以上の場合、 $\text{R}_{4a}$  同士、 $\text{R}_{4b}$  同士は、同一又は相異なっているいてもよい。) で表される繰り返し単位、及び式 (I I)

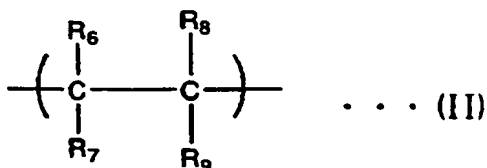


(式中、 $\text{R}_6$  及び  $\text{R}_8$  は、それぞれ独立して、水素原子、または  $\text{C}1 \sim \text{C}10$  炭化水素基を表し、 $\text{R}_6$  と  $\text{R}_8$  は、結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_7$  は、水素原子、 $\text{C}1 \sim 10$  炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基または、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも  $1$  種の官能基を有する有機基を表し、 $\text{R}_9$  は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも  $1$  種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有する共重合体、並びに電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質に関し、

(26) 式 (I)



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  は、それぞれ独立して、水素原子又は  $\text{C}1 \sim \text{C}10$  炭化水素基を表し、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_3$  は結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{4a}$  及び  $\text{R}_{4b}$  は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_5$  は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 $m$  は  $1 \sim 100$  のいずれかの整数を表し、 $m$  が  $2$  以上の場合、 $\text{R}_{4a}$  同士、 $\text{R}_{4b}$  同士は、同一又は相異なってもよい。) で表される繰り返し単位、及び式 (I I)



(式中、 $\text{R}_6$  及び  $\text{R}_8$  は、それぞれ独立して、水素原子、または  $\text{C}1 \sim \text{C}10$  炭化水素基を表し、 $\text{R}_6$  と  $\text{R}_8$  は、結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_7$  は、水素原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}10$  炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基または、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも  $1$  種の官能基を有する有機基を表し、 $\text{R}_9$  は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも  $1$  種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有する共重合体と架橋剤との反応により得られた架橋高分子並びに電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質、

(27) 架橋剤を、式 (I I) で表される繰り返し単位  $1$  モルに対して、 $0.01 \sim 2$  モルの範囲で用いることを特徴とする (26) に記載の高分子固体電解質、

(28) 架橋剤を、式 (I I) で表される繰り返し単位  $1$  モルに対して、 $0.1 \sim 1$  モルの範囲で用いることを特徴とする (26) に記載の高分子固体電解質、

(29) 式(I) 及び式(II) で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式(I) で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする(25)～(28)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

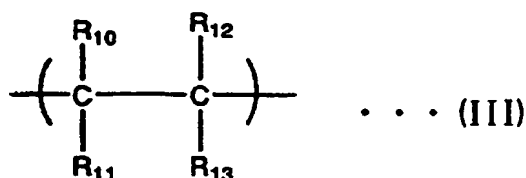
(30) 式(I) 及び式(II) で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式(II) で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする(25)～(29)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(31) 式(I) で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、5～99%の範囲であり、式(II) で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1～95%の範囲であることを特徴とする(25)～(30)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

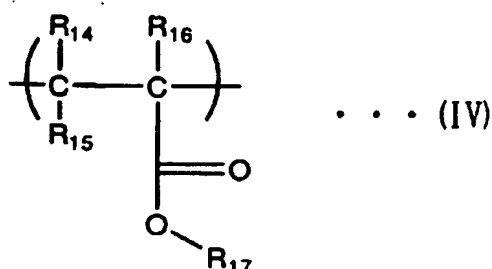
(32) 式(I) で表される繰り返し単位と式(II) で表される繰り返し単位が、ブロックで結合していることを特徴とする(25)～(31)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(33) 式(I) 及び式(II) で表される繰り返し単位を有する共重合体が、さらに、重合性不飽和単量体から誘導される式(I) 及び式(II) と異なる繰り返し単位を含むことを特徴とする(25)～(32)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(34) 重合性不飽和単量体から誘導される式(I) 及び式(II) と異なる繰り返し単位が、式(III)



(式中、 $R_{10} \sim R_{12}$  は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 $R_{13}$  は、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。)、及び式(V)



(式中、 $R_{14} \sim R_{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、または C 1 ～ 10 炭化水素基を表し、 $R_{14}$  と  $R_{16}$  は、結合して環を形成してもよく、 $R_{17}$  は、C 1 ～ 12 アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、またはヘテロ環基を表す。) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位であることを特徴とする (33) に記載の高分子固体電解質、

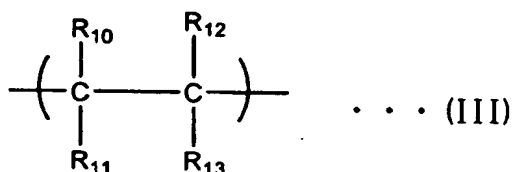
(35) 重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰り返し単位を、5 モル以上含むことを特徴とする (33) または (34) に記載の高分子固体電解質、

(36) 式 (I) で表される繰り返し単位、式 (II) で表される繰り返し単位、並びに重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰り返し単位が、ブロックで結合していることを特徴とする (33) ～ (35) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(37) 式 (I) で表されるくり返し単位と重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰り返し単位の合計モル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、5 ～ 99 % の範囲であり、式 (II) で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1 ～ 95 % の範囲であることを特徴とする (33) ～ (36) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(38) 共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式 (I) で表される繰り返し単位のモル数が 9.9 ～ 80 % の範囲であり、式 (II) で表される繰り返し単位のモル数が 0.1 ～ 50 % の範囲であり、重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰り返し単位のモル数が 19.9 ～ 90 % であることを特徴とする (33) ～ (37) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(39) 式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位を有する共重合体が、式(I)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式(II)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B1及び該ブロック鎖B1と同一又は相異なっているてもよい式(II)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B2、並びに、式(III)

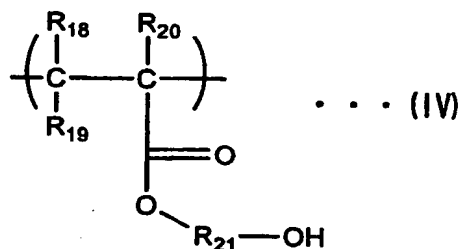


(式中、 $R_{10} \sim R_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、 $R_{13}$ は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C1及び該ブロック鎖C1と同一又は相異なっているてもよい式(III)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C2が、B1、C1、A、C2、B2の順の配置を有する共重合体であることを特徴とする(25)～(38)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(40) B1、C1、A、C2、B2の順の配置が、B1-C1-A-C2-B2の結合した配列であることを特徴とする(39)に記載の高分子固体電解質。

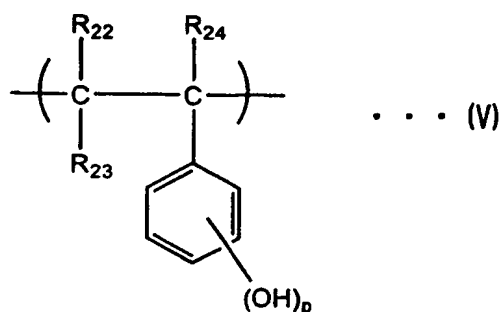
(41) 式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位を含む共重合体の数平均分子量が、5,000～1,000,000の範囲であることを特徴とする(25)～(40)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(42) 式(II)で表される繰り返し単位が、式(IV)



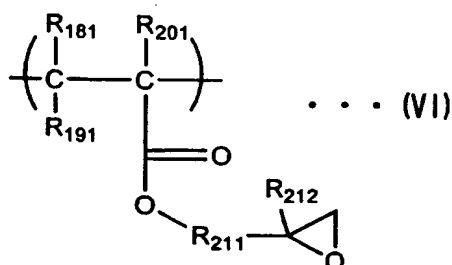
(式中、 $R_{18} \sim R_{20}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、 $R_{18}$ と $R_{20}$ は結合して環を形成してもよく、 $R_{21}$ はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される繰り返し単位、式

(V)

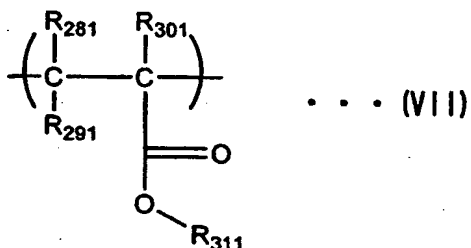


(式中、 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{24}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 $p$ は1～3のいずれかの整数を表す。) で表される繰り返し単位、式

(V I)



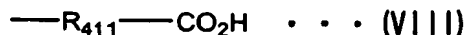
(式中、 $\text{R}_{181}$ 、 $\text{R}_{191}$ 及び $\text{R}_{201}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 $\text{R}_{181}$ と $\text{R}_{201}$ は結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{211}$ はC 1～C 6アルキレン基、C 6～C 10の2価芳香族炭化水素基、C 3～C 10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表し、 $\text{R}_{212}$ は、水素原子又はC 1～C 4アルキル基を表す。) で表される繰り返し単位、又は式 (V I I)



(式中、 $\text{R}_{281}$ 、 $\text{R}_{291}$ 及び $\text{R}_{301}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 $\text{R}_{281}$ と $\text{R}_{301}$ は結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{311}$ は水素



原子又は式 (V I I I)



(式中、 $\text{R}_{411}$  は、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$  アルキレン基、 $\text{C}6 \sim \text{C}10$  の2価芳香族炭化水素基、 $\text{C}3 \sim \text{C}10$  の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。) で表される官能基を表す。) で表される繰り返単位であることを特徴とする (25) ~ (41) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(43) 架橋高分子が、ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする (25) ~ (42) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(44) ネットワーク型ミクロ相分離構造を有することを特徴とする (25) ~ (43) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(45) 架橋高分子が、架橋剤由来のウレタン結合を含むことを特徴とする (26) ~ (44) のいずれかに記載高分子固体電解質、

(46) 架橋剤が、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物、又は分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする (26) ~ (45) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(47) 式 (I I) で表される繰り返し単位が、エポキシ基を有する(メタ)アクリル酸誘導体から誘導される繰り返し単位であり、架橋剤がエポキシ硬化剤であることを特徴とする (26) ~ (46) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(48) 式 (I I) で表される繰り返し単位中、 $\text{R}_9$  が、カルボキシル基を有する有機基であり、架橋剤が分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする (26) ~ (47) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(49) 電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、及びプロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする (25) ~ (48) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(50) 電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする (25) ~ (49) のいずれかに記載の高分子固体電解質に関する。

(51) イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2)、架橋点を有するポリマーセグメント (P 3)

が、P 3、P 2、P 1、P 2、P 3の順の配置を有することを特徴とするポリマーに関し、

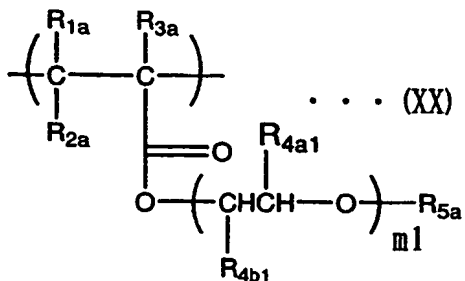
(5 2) イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2)、架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) が、P 3、P 2、P 1、P 2、P 3の順の配置を有するポリマー、架橋剤、及び電解質塩を含むことを特徴とするポリマー固体電解質用組成物に関し、

(5 3) イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2)、及び架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) が、P 3、P 2、P 1、P 2、P 3の順の配置を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子、及び電解質塩を含むことを特徴とするポリマー固体電解質に関する。

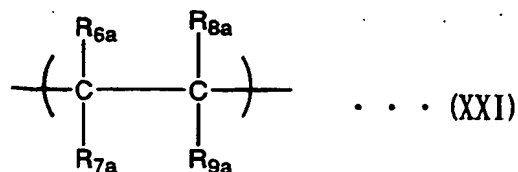
(5 4) (1) ~ (2 4) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、又は(5 2) に記載のポリマー固体電解質用組成物を用いて成膜した固体電解質と、電極とを備えたことを特徴とする高分子固体電解質電池に関し、

(5 5) (2 5) ~ (5 0) のいずれかに記載の高分子固体電解質、又は請求項 5 3 に記載のポリマー固体電解質と、電極とを備えたことを特徴とする高分子固体電解質電池に関する。

(5 6) 電極が、電極活物質、及び式 (X X)

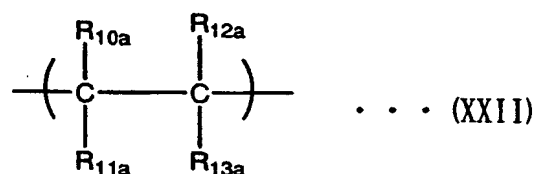


(式中、 $\text{R}_{1a} \sim \text{R}_{3a}$  は、それぞれ独立して、水素原子、または C 1 ~ C 1 0 炭化水素基を表し、 $\text{R}_{1a}$  と  $\text{R}_{3a}$  は、結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{4a1}$ 、 $\text{R}_{4b1}$  は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}_{5a}$  は、水素原子、炭化水素基、アシル基、または、シリル基を表し、 $m1$  は 2 ~ 1 0 0 のいずれかの整数を表し、 $\text{R}_{4a1}$ 、 $\text{R}_{4b1}$  同士は、同一または、相異なっているもよい。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 A 1 1、及び式 (X X I)



(式中、 $R_{6a} \sim R_{8a}$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 $R_{9a}$ は、アリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B11、及びブロック鎖C11が、B11、A11、C11の順の配置を有する共重合体を含む電極であることを特徴とする(54)または(55)に記載の高分子固体電解質電池に関し、

(57) ブロック鎖C11が、式(XXII)



(式中、 $R_{10a} \sim R_{12a}$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 $R_{13a}$ は、アリール基またはヘテロアリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖であることを特徴とする(56)に記載の高分子固体電解質電池、

(58) ブロック鎖B11、A11、C11の順の配置が、B-A-Cで結合した配列であることを特徴とする(56)または(57)に記載の高分子固体電解質電池、

(59) 式(XX)で表される繰り返し単位を10モル以上含むことを特徴とする(56)～(58)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(60) 式(XXI)で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする(56)～(59)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(61) 式(XXII)で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする(57)～(60)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(62) 式(XX)におけるm1が、5～100のいずれかの整数であることを特徴とする(56)～(61)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(63) 式(XX)におけるm1が、10～100のいずれかの整数であることを特徴とする(56)～(61)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(64) 式 (XXII) における  $R_{13a}$  がアリール基であり、式 (XXII) で表される繰り返し単位を5以上含むことを特徴とする(57)～(63)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(65) 式 (XX) で表される繰り返し単位と、式 (XXI) で表される繰り返し単位及びブロック鎖 C11 に含まれる繰り返し単位の合計とのモル比  $((XX) / ((XXI) + C11))$  が  $1/30 \sim 30/1$  の範囲であることを特徴とする(56)～(64)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(66) 式 (XX) で表される繰り返し単位と式 (XXI) で表される繰り返し単位及び式 (XXII) で表される繰り返し単位の合計とのモル比  $((XX) / ((XXI) + (XXII)))$  が  $1/30 \sim 30/1$  の範囲であることを特徴とする(57)～(65)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(67) 共重合体の数平均分子量が  $5,000 \sim 1,000,000$  の範囲であることを特徴とする(56)～(66)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(68) 共重合体が、ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする(56)～(67)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(69) 電極中に、共重合体及び電解質塩を、 $0.5 \sim 15$  重量%の範囲で含有することを特徴とする(56)～(68)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(70) 電極が正極であり、さらに導電材を含有することを特徴とする(56)～(69)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(71) 正極が(69)に記載の電極であり、負極が(56)～(69)のいずれかに記載の電極またはアルカリ金属であることを特徴とする(56)～(68)に記載の高分子固体電解質電池、

(72) 正極が(70)に記載の電極であり、負極が(56)～(69)のいずれかに記載の電極またはアルカリ金属であることを特徴とする(56)～(68)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池、

(73) 電極が、さらに電解質塩を含むことを特徴とする(56)～(72)のいずれかに記載の高分子固体電解質電池に関する。

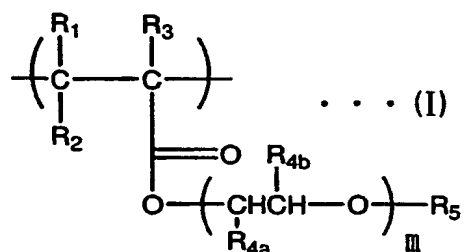
(74) イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P1)、イオン伝導性を有

さないポリマーセグメント（P 2）、及び架橋ポリマーセグメント（P 4）を有するポリマーを含む膜であって、膜中にネットワーク型マイクロ相分離構造を含むことを特徴とするイオン伝導性膜に関し、

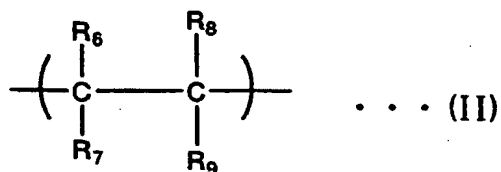
（7 5）イオン伝導性を有するポリマーセグメント（P 1）、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント（P 2）、及び架橋点を有するポリマーセグメント（P 3）を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子を含む膜であって、膜中にネットワーク型マイクロ相分離構造を含むことを特徴とするイオン伝導性膜に関し、

（7 6）イオン伝導性を有するポリマーセグメント（P 1）、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント（P 2）、及び架橋点を有するポリマーセグメント（P 3）を有するポリマーが、マイクロ相分離構造を形成していることを特徴とする（7 5）に記載のイオン伝導性膜に関する。

（7 7）式（I）

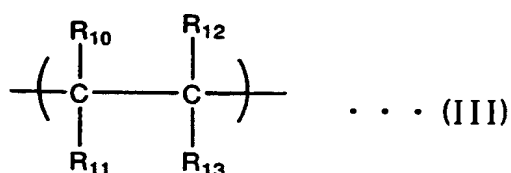


（式中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～1 0炭化水素基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>は結合して環を形成してもよく、R<sub>4a</sub>及びR<sub>4b</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>5</sub>は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、mは1～1 0 0のいずれかの整数を表し、mが2以上の場合、R<sub>4a</sub>同士、R<sub>4b</sub>同士は、同一又は相異なってもよい。）で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式（I I）



（式中、R<sub>6</sub>及びR<sub>8</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～1 0炭化水素基を表し、R<sub>6</sub>とR<sub>8</sub>は結合して環を形成してもよく、R<sub>7</sub>は、水素原子、C 1～1

0 炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、R<sub>9</sub>は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 1 及び該ブロック鎖B 1 と同一又は相異なっているいてもよい式 (II) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 2、並びに、式 (III)



(式中、R<sub>10</sub>~R<sub>12</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1 ~C 1 0 炭化水素基を表し、R<sub>13</sub>は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 1 及び該ブロック鎖C 1 と同一又は相異なっているいてもよい式 (III) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 2 が、B 1、C 1、A、C 2、B 2 の順の配置を有することを特徴とする共重合体に関し、

(78) B 1、C 1、A、C 2、B 2 の順の配置が、B 1 - C 1 - A - C 2 - B 2 の結合した配列であることを特徴とする (77) に記載の共重合体、

(79) 式 (I) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする (77) 又は (78) に記載の共重合体、

(80) 式 (II) で表される繰り返し単位が5 モル以上であることを特徴とする (77) ~ (79) のいずれかに記載の共重合体、

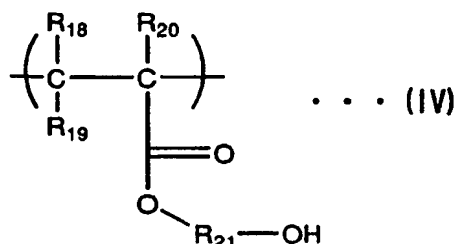
(81) 式 (III) で表される繰り返し単位が5 モル以上であることを特徴とする (77) ~ (80) のいずれかに記載の共重合体、

(82) 共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式 (I) で表される繰り返し単位のモル数が9.9 ~ 80 % の範囲であり、式 (II) で表される繰り返し単位のモル数が0.1 ~ 50 % の範囲であり、式 (III) で表される繰り返し単位のモル数が19.9 ~ 90 % であることを特徴とする (77) ~ (81)

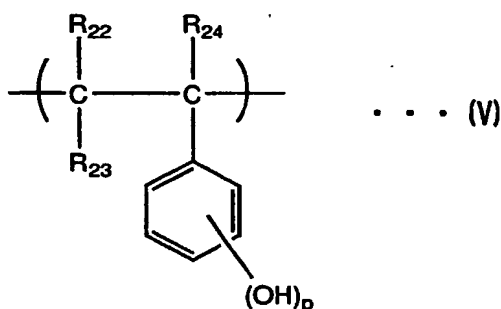
のいずれかに記載の共重合体、

(83) 数平均分子量が、5,000～1,000,000の範囲であることを特徴とする(77)～(82)のいずれかに記載の共重合体、

(84) 式(I I)で表される繰り返し単位が、式(I V)

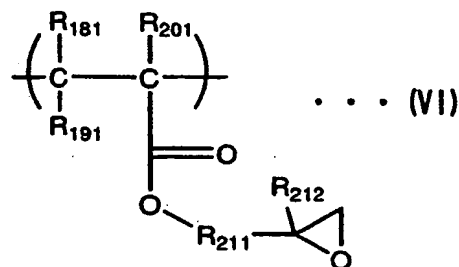


(式中、R<sub>18</sub>～R<sub>20</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、R<sub>18</sub>とR<sub>20</sub>は結合して環を形成してもよく、R<sub>21</sub>はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される繰り返し単位、式(V)



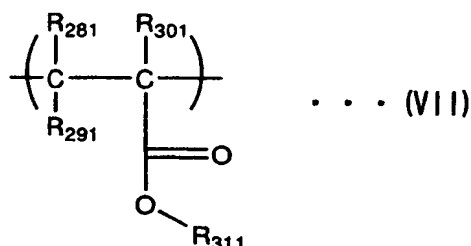
(式中、R<sub>22</sub>～R<sub>24</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、pは1～3のいずれかの整数を表す。)で表される繰り返し単位、式

(V I)

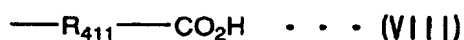


(式中、R<sub>181</sub>、R<sub>191</sub>及びR<sub>201</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、R<sub>181</sub>とR<sub>201</sub>は結合して環を形成してもよく、R<sub>211</sub>はC1

～C 6 アルキレン基、C 6 ～C 1 0 の 2 価芳香族炭化水素基、C 3 ～C 1 0 の 2 価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した 2 価有機基を表し、R<sub>212</sub>は、水素原子又はC 1 ～C 4 アルキル基を表す。) で表される繰り返し単位、又は式 (V I I)



(式中、R<sub>281</sub>、R<sub>291</sub>及びR<sub>301</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1 ～C 1 0 炭化水素基を表し、R<sub>281</sub>とR<sub>301</sub>は結合して環を形成してもよく、R<sub>311</sub>は水素原子又は式 (V I I I)

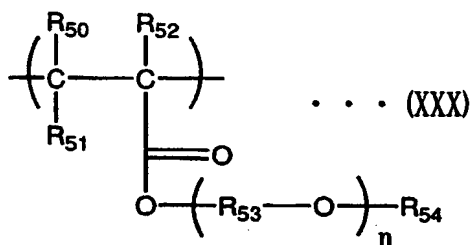


(式中、R<sub>411</sub>は、C 1 ～C 6 アルキレン基、C 6 ～C 1 0 の 2 価芳香族炭化水素基、C 3 ～C 1 0 の 2 価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した 2 価有機基を表す。) で表される官能基を表す。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする (7 7) ～ (8 3) のいずれかに記載の共重合体、

(8 5) ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする (7 7) ～ (8 4) のいずれかに記載の共重合体、

(8 6) 遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を 1 又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法を用いることを特徴とする (7 7) ～ (8 5) のいずれかに記載の共重合体の製造方法に関する。

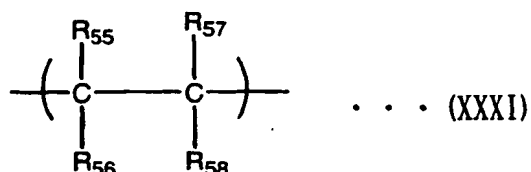
(8 7) 式 (X X X)



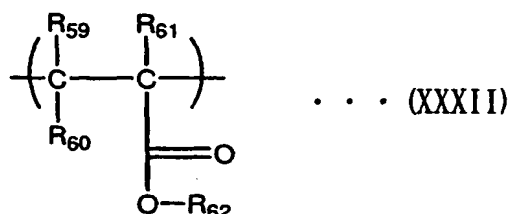
(式中、R<sub>50</sub>～R<sub>52</sub>は、それぞれ独立に水素原子、またはC 1 ～C 1 0 炭化水素基を表し、R<sub>53</sub>は、直鎖または分枝鎖を有するC 1 ～C 6 アルキレン基、ま



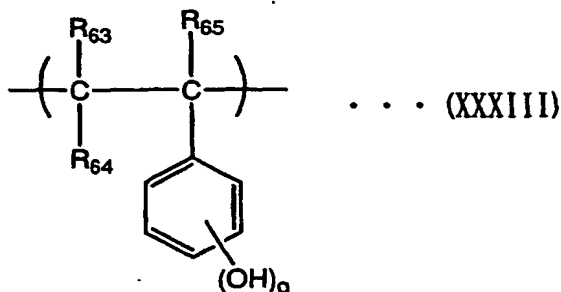
たはC 3～C 10の2価脂環式炭化水素基を表し、R<sub>54</sub>は、水素原子、炭化水素基、アシル基、または、シリル基を表し、nは1～100のいずれかの整数を表し、nが2以上の場合、R<sub>53</sub>は、同一、または相異なっているもよい。)で表される繰り返し単位、式(XXXI)



(式中、R<sub>55</sub>～R<sub>57</sub>は、それぞれ独立に水素原子、またはC 1～C 10炭化水素基を表し、R<sub>58</sub>は、アリール基またはヘテロアリール基を表す。)、及び式(XXXII)



(式中、R<sub>59</sub>～R<sub>61</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、またはC 1～C 10炭化水素基を表し、R<sub>59</sub>とR<sub>61</sub>は結合して環を形成してもよく、R<sub>62</sub>は、C 1～12アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、またはヘテロ環基を表す。)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種のくり返し単位、及び式(XXXIII)



(式中、R<sub>63</sub>～R<sub>65</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、またはC 1～C 10炭化水素基を表し、qは1～3のいずれかの整数を表す。)で表される式(XXXI)で表される繰り返し単位と異なる繰り返し単位を有することを特徴とする共重合体に関し、

(88) 式(XXX)で表される繰り返し単位を、5モル以上含むことを特徴と

する(87)に記載の共重合体、

(89)式(XXXI)及び式(XXXII)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を、5モル以上含むことを特徴とする(87)または(88)に記載の共重合体、

(90)式(XXX)で表される繰り返し単位、式(XXXI)及び式(XXXII)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位、式(XXXIII)で表される繰り返し単位が、ブロックで結合していることを特徴とする(87)～(89)のいずれかに記載の共重合体、

(91)数平均分子量が、5,000～1,000,000の範囲であることを特徴とする(87)～(90)のいずれかに記載の共重合体、

(92)式(XXX)で表される繰り返し単位が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、5～99モル%の範囲であり、式(XXXIII)で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1～95%の範囲であることを特徴とする(87)～(91)のいずれかに記載の共重合体、

(93)式(XXX)で表される繰り返し単位と式(XXXI)及び式(XXXII)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位の合計モル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、5～99%の範囲であり、式(XXXIII)で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1～95%の範囲であることを特徴とする(87)～(92)のいずれかに記載の共重合体に関する。

本発明の高分子固体電解質用組成物、または高分子固体電解質は、式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位を必須構成単位とする共重合体、及び電解質塩を含むことを特徴とする。

一般式(I)で表される繰り返し単位中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、 $R_1$ と $R_3$ は結合して環を形成してもよい。 $R_{4a}$ 及び $R_{4b}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表す。 $R_5$ は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-

ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基等の炭化水素基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等のアシル基、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等のシリル基などを表す。

R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>において、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として具体的には、フッ素原子、クロル原子、ブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

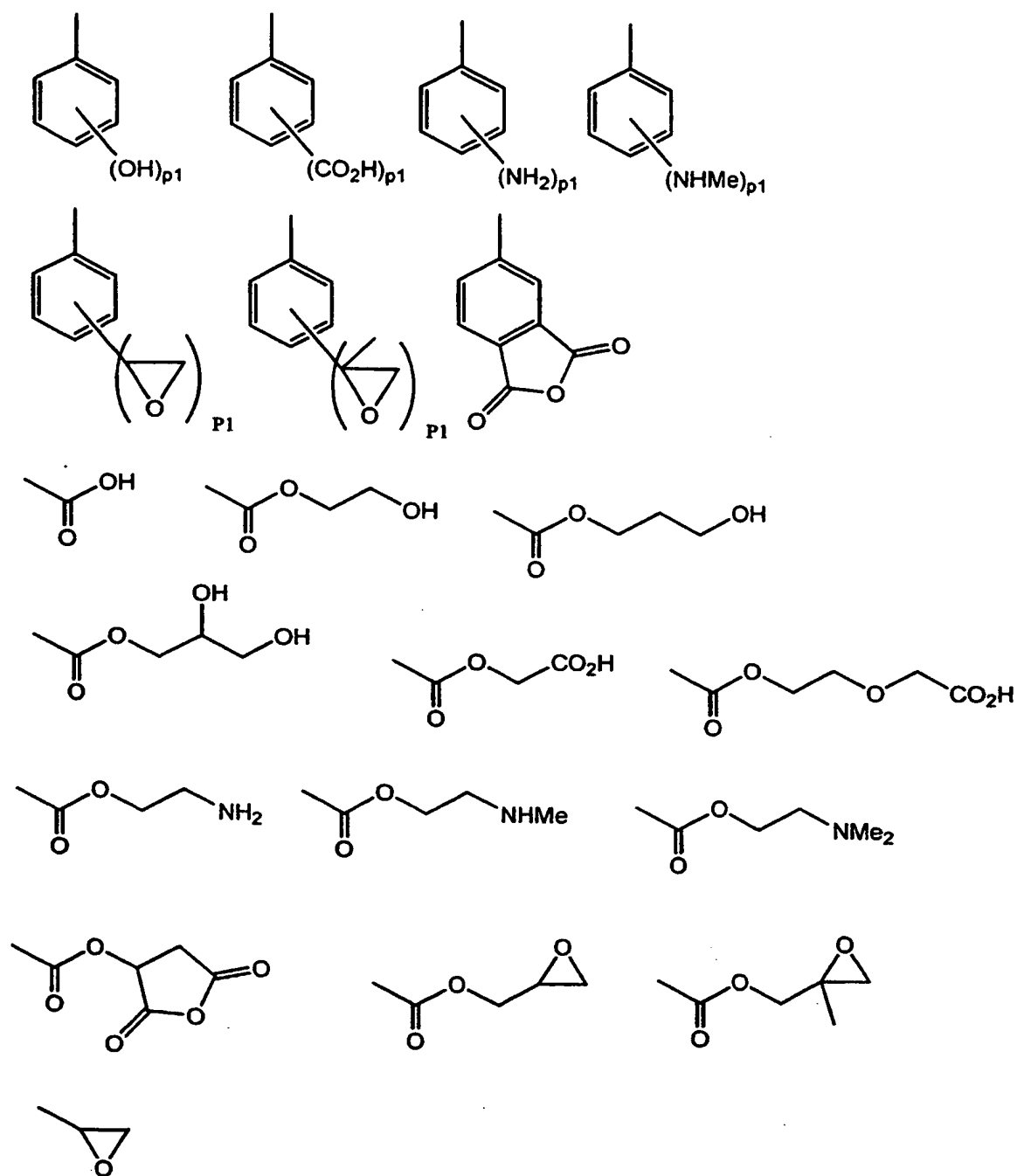
mは、1~100のいずれかの整数を表し、好ましくは2~50のいずれかの整数を表し、各繰返し単位におけるmの値は、同一でも、相異なってもよい。また、mが、2以上の場合には、R<sub>4a</sub> 同士、R<sub>4b</sub> 同士は同一でも、相異なってもよい。また、式(I)で表される繰返し単位のモル数は、mの値にもよるが5以上が好ましく、さらに10以上がより好ましい。

式(I)で表される繰返し単位として、具体的には以下の化合物から誘導される繰返し単位を例示することができる。また、これらの繰返し単位は、一種単独でも、2種以上を混合していても構わない。

2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(エチレングリコールの単位数は2~100)(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの単位数は2~100)(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ

エチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、「ブレンマーPM Eシリーズ」〔式（I）において $R_1=R_2$ =水素原子、 $R_3$ =メチル基、 $m=2\sim90$ に相当する単量体〕（日本油脂製）、アセチルオキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンゾイルオキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリメチルシリルオキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、*t*-ブチルジメチルシリルオキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールシクロヘキセン-1-カルボキシレート、メトキシポリエチレングリコール-シンナメート。

また、式（II）で表される繰返し単位中、 $R_6$ 及び $R_8$ は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、 $R_6$ と $R_8$ は結合して環を形成してもよい。 $R_7$ は、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 $R_9$ は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、そのような有機基として具体的には下記式に表す有機基を例示することができる。但し、下記式中、 $p_1$ は1～3のいずれかの整数を表す。



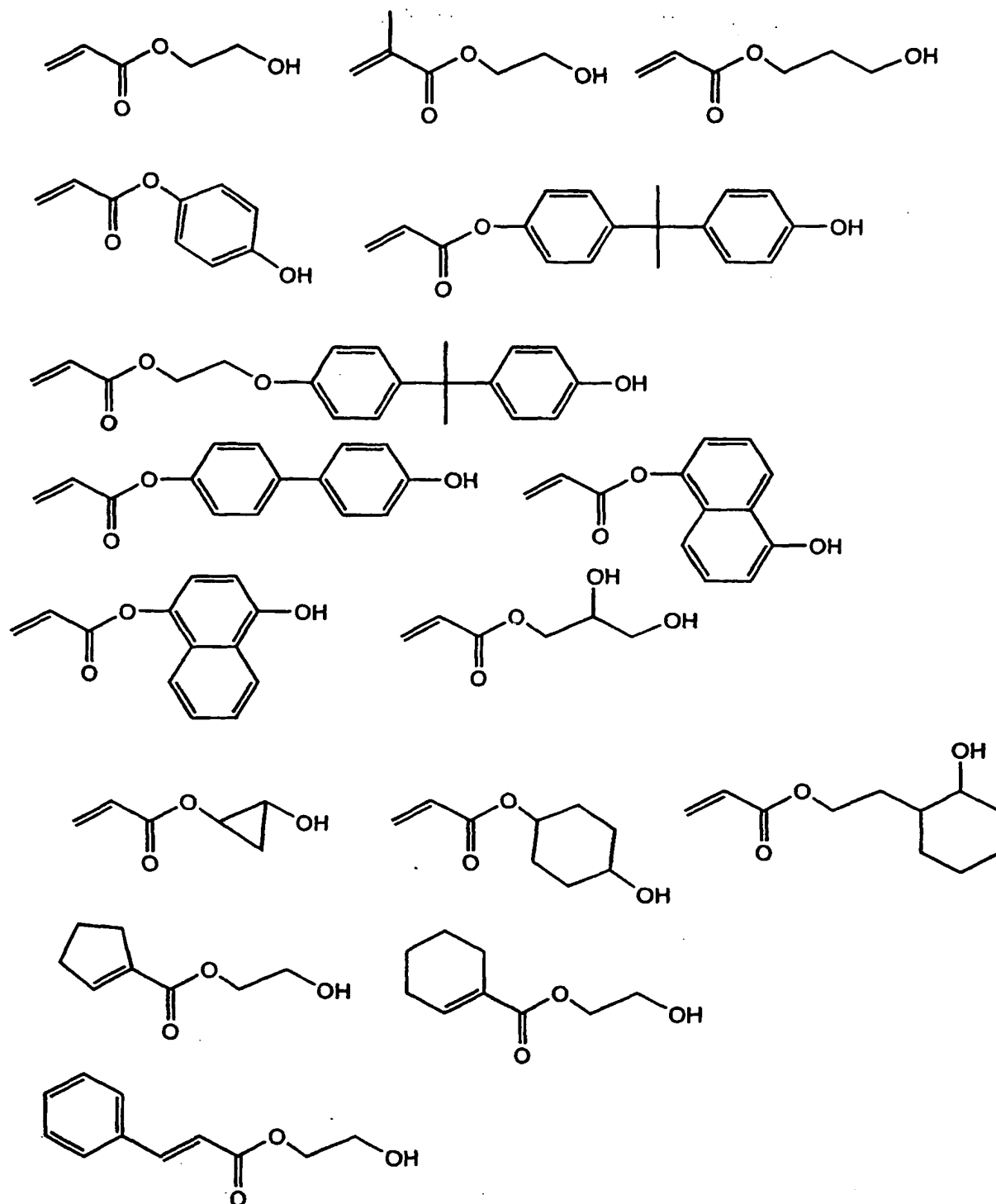
また、 $R_6 \sim R_9$ は、適当な炭素原子上に、置換基を有していてもよく、そのような置換基として、具体的にはフッ素原子、クロル原子、又はブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル

基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

上記例示された式 (I I) で表される繰り返し単位のなかでも、式 (I V)、式 (V)、式 (V I)、又は式 (V I I) で表される繰り返し単位を特に好ましく例示することができる。

式 (I V) 中、 $R_{18} \sim R_{20}$ は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、 $R_{18}$ と $R_{20}$ は結合して環を形成してもよい。 $R_{21}$ は、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、プロピレン基等の C 1 ~ C 6 アルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等の C 6 ~ C 10 の 2 価芳香族炭化水素基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタンジイル基等の炭素数 3 ~ 10 の 2 価脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{21}$ は、上記したアルキレン基、2 価芳香族炭化水素基、及び 2 価脂環式炭化水素基からなる群から選ばれる 2 以上を複合した 2 価の有機基を表す。 $R_{18} \sim R_{21}$ は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として具体的には、フッ素原子、クロル原子、又はブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

式 (I V) で表される繰り返し単位の具体的な例として下記式に示す化合物より誘導される繰り返し単位を例示することができる。これらは、1 種単独で、また 2 種以上混合して用いることができる。

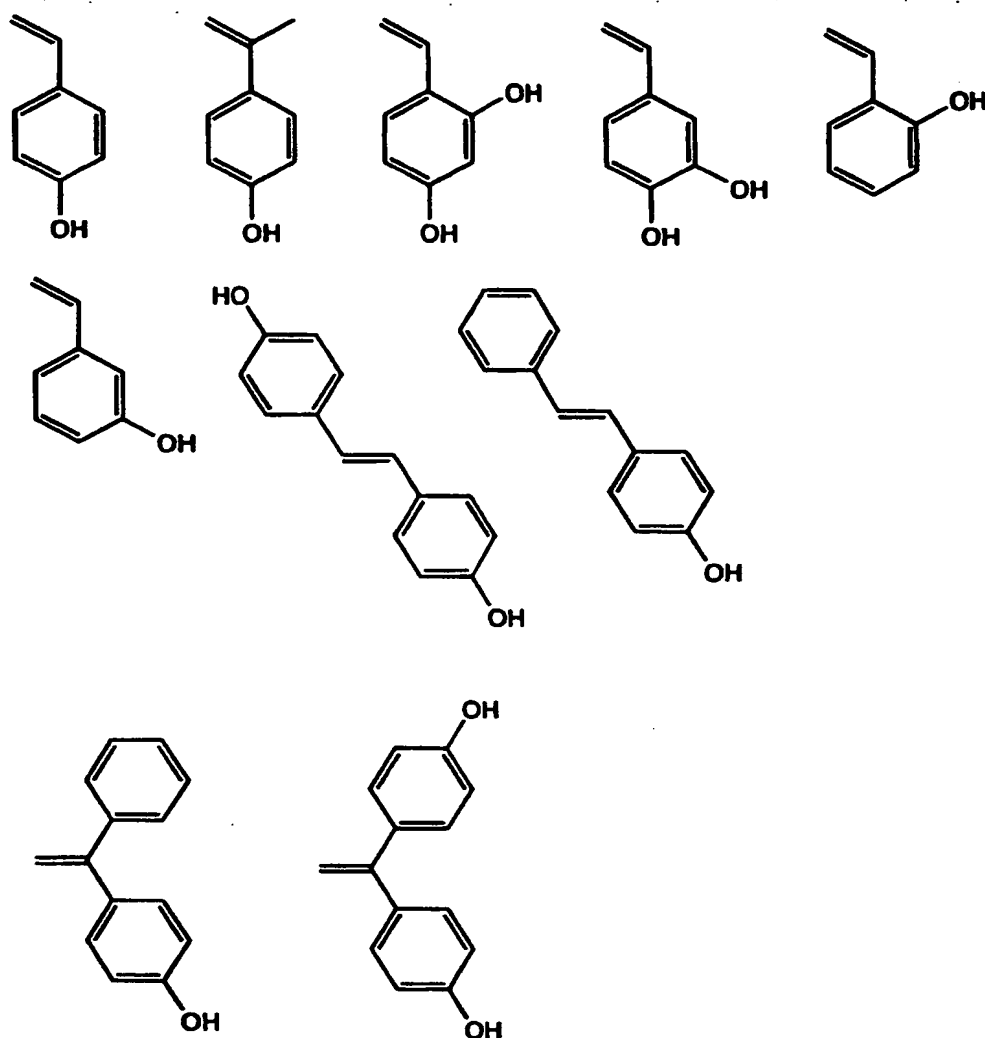


式 (V) 中、 $R_{22} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数 1

～10の炭化水素基を表し、 $p$ は1～3のいずれかの整数を表し、水酸基の置換位置は特に限定されない。また、 $R_{22} \sim R_{24}$ 、及びフェニル基上の適当な炭素上には、置換基を有していてもよく、そのような置換基として、具体的には、フッ素原子、クロル原子、又はブロム原子等ハロゲン原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基等を例示することができる。

式(V)で表される繰り返し単位として具体的には、下記式に表される化合物から誘導される繰り返し単位を例示することができる。これらは、1種単独で、また2種以上を混合して用いることができる。

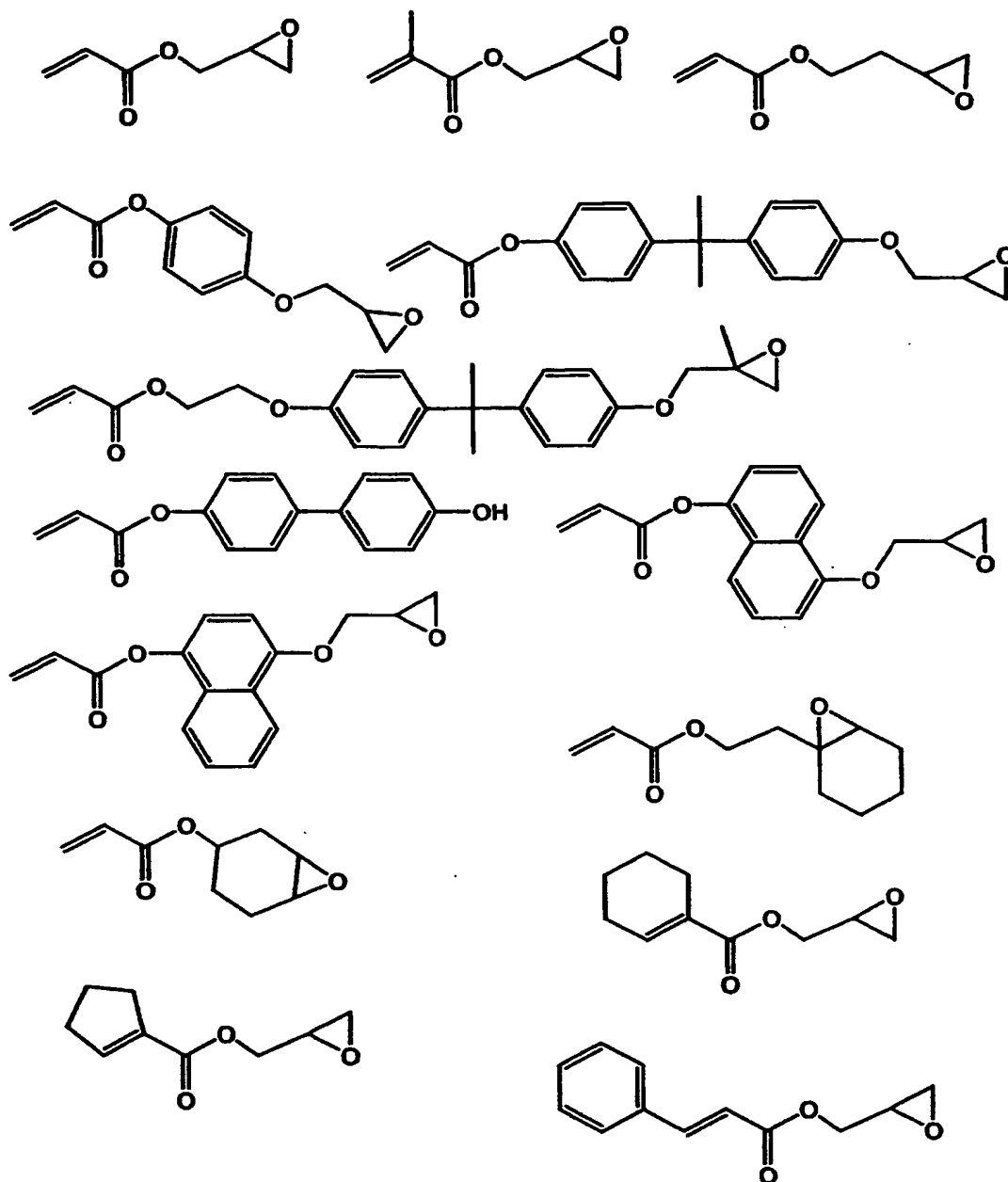




式(VI)中、 $R_{181}$ 、 $R_{191}$ 及び $R_{201}$ は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、 $R_{181}$ と $R_{201}$ は結合して環を形成してもよい。 $R_{211}$ は、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、プロピレン基等のC1～C6アルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のC6～C10の2価芳香族炭化水素基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタンジイル基等の炭素数3～10の2価脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{211}$ は、上記したアルキレン基、2価芳香族炭化水素基、及び2価脂環式炭化水素基からなる群から選ばれる2以上を複合した2価の有機基

を表す。R<sub>212</sub>は、水素原子、又はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等のC1～C4アルキル基を表す。R<sub>181</sub>、R<sub>191</sub>、R<sub>201</sub>及びR<sub>212</sub>は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として具体的には、フッ素原子、クロル原子、又はブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

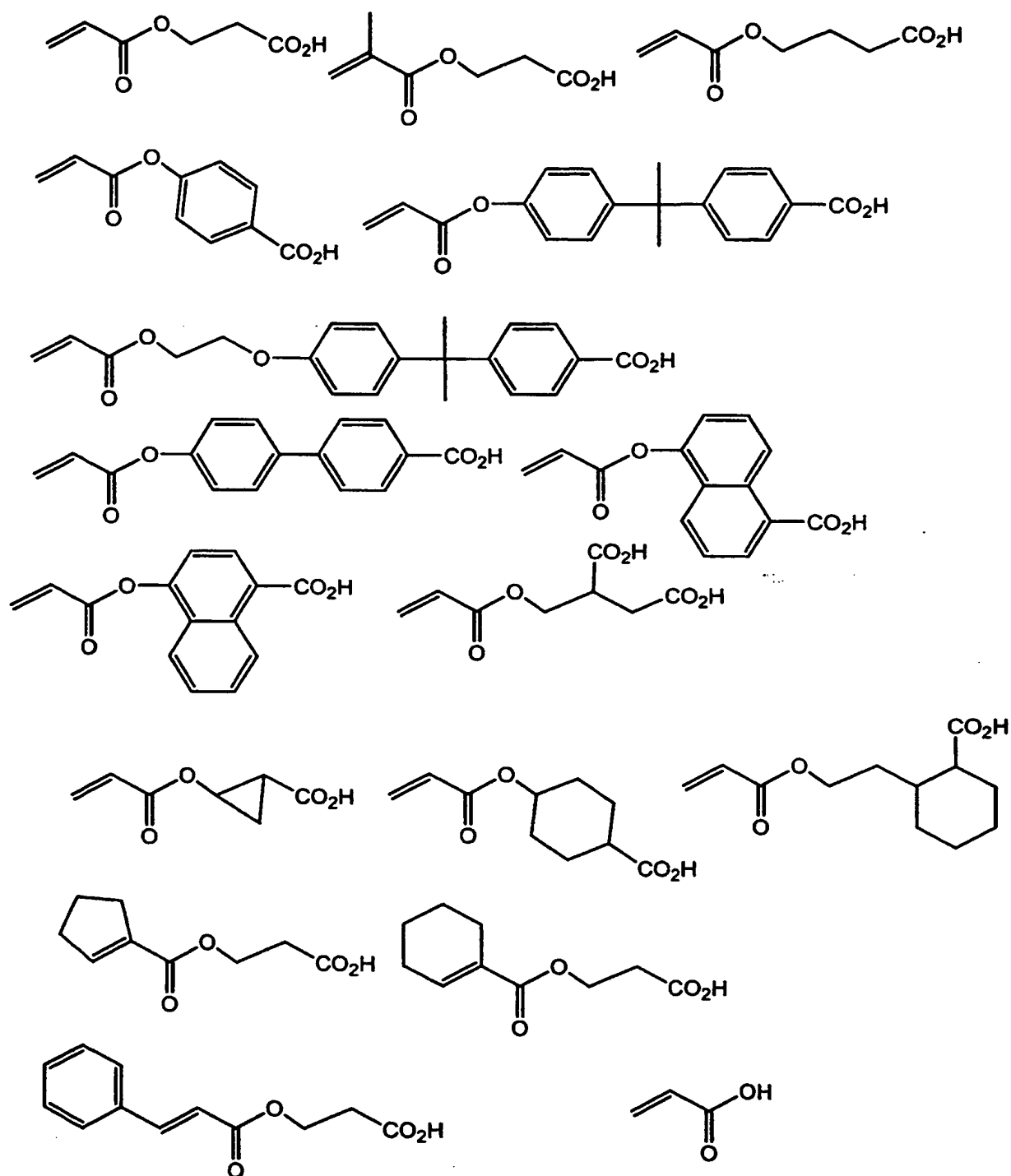
式(VI)で表される繰り返し単位の具体的な例として下記式に示す化合物より誘導される繰り返し単位を例示することができる。これらは、1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。



式(VII)中、 $R_{281}$ 、 $R_{291}$ 及び $R_{301}$ は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1~10の炭化水素基を表し、 $R_{281}$ と $R_{301}$ は結合して環を形成してもよい。 $R_{311}$ は、水素原子又は、式(VIII)で表される官能基を表す。

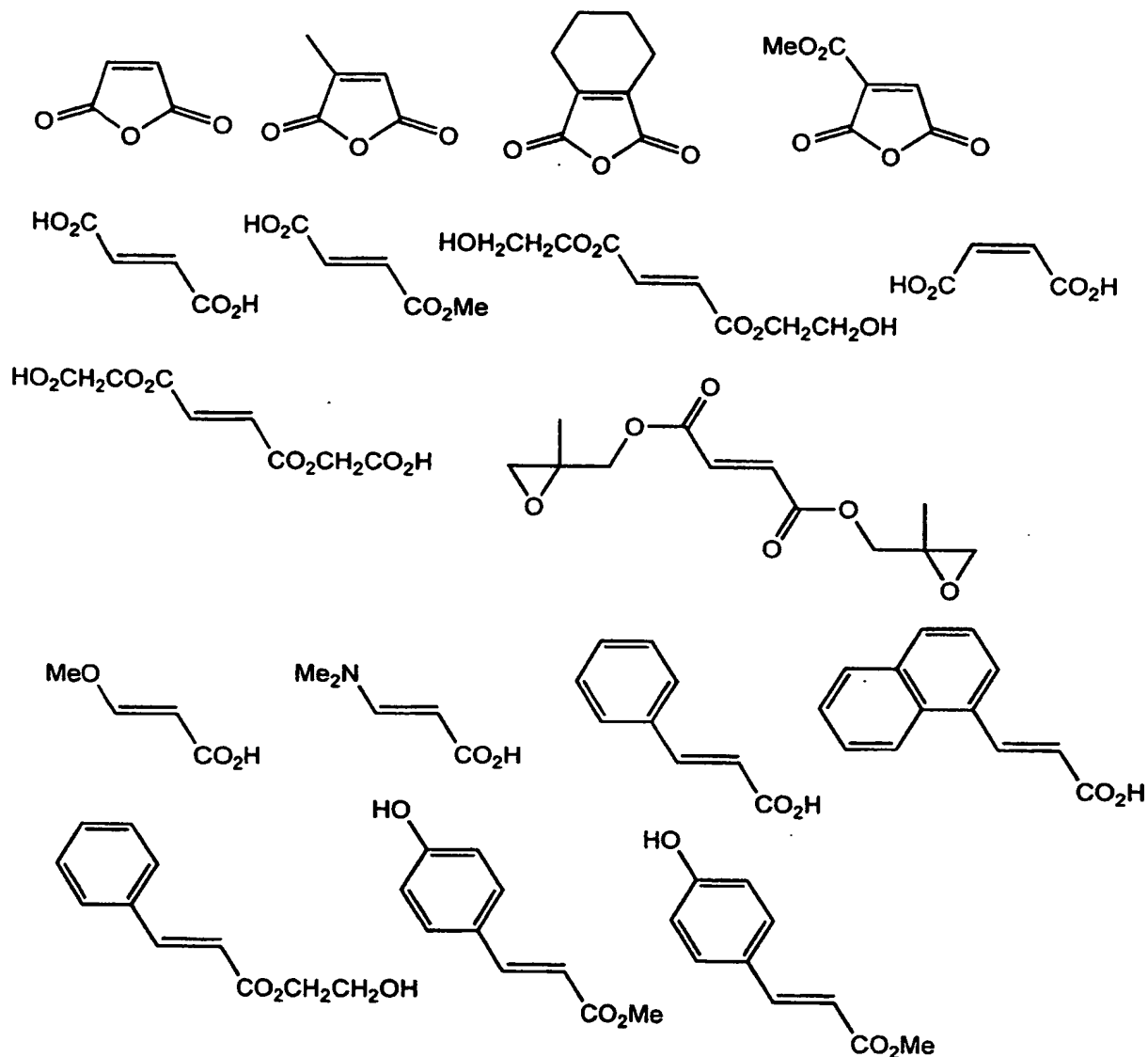
式(V I I I)中、R<sub>4II</sub>は、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、プロピレン基等のC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>の2価芳香族炭化水素基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタンジイル基等の炭素数3~10の2価脂環式炭化水素基を表す。また、R<sub>4II</sub>は、上記したアルキレン基、2価芳香族炭化水素基、及び2価脂環式炭化水素基からなる群から選ばれる2以上を複合した2価の有機基を表す。R<sub>28I</sub>、R<sub>29I</sub>、R<sub>30I</sub>、R<sub>31I</sub>及びR<sub>41I</sub>は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として具体的には、フッ素原子、クロール原子、ブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

式(V I I)で表される繰り返し単位の具体的な例として下記式に示す化合物より誘導される繰り返し単位を例示することができる。これらは1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。



式 (IV) ~ 式 (VII) で例示された繰り返し単位以外の式 (I) で表される繰り返し単位の具体例として、下記式で表される化合物から誘導される繰り返し

返し単位をさらに、例示することができる。これらは、1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。



式 (I I) で表される繰り返し単位のモル数は、架橋反応により十分な、熱的特性、物理的特性を有する膜を成形できる範囲であれば、特に制限されないが、5モル以上であるのが好ましい。

式 (I) 及び式 (I I) で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式 (I) で表される繰り返し単位モル数は、共重合体中の総モル数に対して、5～99%

の範囲であるのが好ましい。5 %より少ない場合には、十分な導電性が得られず、99 %より多い場合には、十分な熱的特性、物理的特性が得られない場合がある。

式 (I) で表される繰り返し単位と式 (I I) で表される繰り返し単位の結合様式は、特に制限されないが、ブロックで結合しているのが好ましい。ブロックで結合することにより、成形または成膜した際にミクロ相分離構造を発現し、固体状態でも、良好なイオン導電率を示す。尚、ブロックで結合しているとは、式 (I)、式 (I I) で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖が、直接または他のポリマー鎖もしくは連結基で間接的に結合していることを意味する。この際、他のポリマー鎖は、ホモポリマーでも、2元以上の共重合体であってもよく、共重合体の場合には、その中の結合状態は特に制限されず、ランダムであっても、ブロックであってもよい。また、式 (I)、式 (I I) で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖とは、式 (I) または式 (I I) で表される繰り返し単位のみからなるポリマー鎖、式 (I) または式 (I I) で表される繰り返し単位と他の成分からなる共重合ポリマー鎖を意味する。

また、式 (I) 及び式 (I I) で表される繰り返し単位以外に、必要に応じて、式 (I) 及び式 (I I) とは異なる重合性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位を含ませることができる。

上記した重合性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位は、ラジカル重合やイオン重合で重合可能な単量体を重合して得られる繰り返し単位であれば特に制限がないが、式 (I I I)、または式 (I V) で表される繰り返し単位を好ましく例示することができる。

式 (I I I) 中、 $R_{10} \sim R_{12}$  は、それぞれ独立に、水素原子、または、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1~10の炭化水素基を表し、 $R_{13}$  は、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基、2-ピリジル基、4-ピリジル基等のヘテロアリール基を表す。 $R_{10} \sim R_{13}$  は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として、具体的には、フッ素原子、クロル原子、またはブrom原子等ハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、ナフ

チル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基等を例示することができる。

式 (I I I) で表される繰り返し単位として、具体的には、以下の化合物より誘導される繰り返し単位を例示することができ、これらは1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*m*-*t*-ブトキシスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、1-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、桂皮酸メチル等。

式 (I V) 中、 $R_{14} \sim R_{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、または、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1~10の炭化水素基を表し、 $R_{14}$ と $R_{16}$ は、結合して環を形成してもよく、 $R_{17}$ は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の炭素数1~12の炭化水素基、2-ピリジル基、4-ピリジル基等のヘテロ環基を表し、特に、C1~C12アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、ヘテロ環基を好ましく例示することができる。

$R_{14} \sim R_{17}$  は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として、具体的には、フッ素原子、クロル原子、またはブロム原子等ハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基等を例示することができる。



式 (I V) で表される繰り返し単位として、具体的には、以下の化合物より誘導される繰り返し単位を例示することができ、これらは1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ) アクリル酸1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、(メタ) アクリル酸1-メチレンアダマンチル、(メタ) アクリル酸1-エチレンアダマンチル、(メタ) アクリル酸3, 7-ジメチル-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸ノルボルナン、(メタ) アクリル酸メンチル、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソデシル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフラニル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロピラニル、(メタ) アクリル酸3-オキソシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ブチロラクトン、(メタ) アクリル酸メバロニックラクトン。

式 (I)、及び式 (I I) で表される繰返し単位と異なる繰返し単位であって、式 (I I I)、式 (I V) で表される繰返し単位以外の繰返し単位として、さらに以下の化合物から誘導される繰返し単位を例示することができ、これらは1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 6-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどの共役ジエン類、*N*-メチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド等の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸イミド類、(メタ) アクリロニトリルなどの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル類。

式 (I) 及び式 (I I) で表される繰返し単位以外の重合性不飽和単量体から誘導される繰返し単位の実数は、特に制限されないが、式 (I) で表され

る繰り返し単位との合計で、5モル以上が好ましく、さらに10モル以上であるのが好ましい。

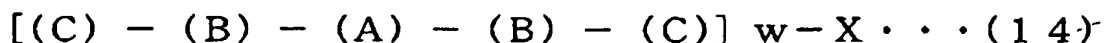
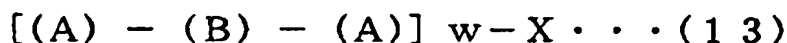
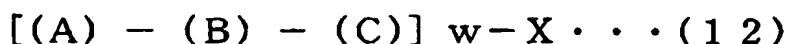
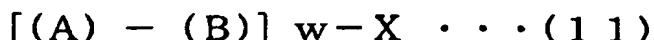
また、式(I)で表される繰り返し単位と、式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位以外の重合性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位の合計モル数は、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1～95%の範囲であるのが好ましい。1%以下では、イオン伝導性が低下し、95%以上では、熱的特性、物理的特性が低下する場合がある。

本発明における式(I)で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖(A)、式(II)で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖(B)、式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位以外の不飽和結合単量体から誘導される繰り返し単位を含むポリマー鎖(C)の結合状態は、特に制限されず、ブロックで結合しているのが好ましい。ブロックで結合することにより、成形または成膜した際にミクロ相分離構造を発現し、固体状態でも、良好なイオン導電率を示す。尚、ブロックで結合しているとは、各ポリマー鎖(A)、(B)、(C)が、直接または他のポリマー鎖もしくは連結基で間接的に結合していることを意味する。また、各ポリマー鎖を構成する繰り返し単位間の成分比が徐々に変化するテーパーブロックも本発明でいうブロック結合に含まれることとする。この際、他のポリマー鎖は、ホモポリマーでも、2元以上の共重合体であってもよく、共重合体の場合には、その中の結合状態は特に制限されず、ランダム、テーパーブロック、ブロックであってもよい。また、式(I)等で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖(A)等とは、式(I)等で表される繰り返し単位のみからなるポリマー鎖、式(I)等で表される繰り返し単位と他の成分からなる共重合ポリマー鎖を意味する。

各ポリマー鎖(A)、(B)、(C)のブロック結合状態として、 $[(A)-(B)]_j$ 、 $[(A)-(B)-(C)]_j$ 、 $[(A)-(B)-(A)]_j$ 、 $[(C)-(B)-(A)-(B)-(C)]_j$  (jは、1以上の整数を表す)等を例示することができる。

また、上記各ブロックポリマーをそれぞれカップリング剤の残基を介して下記式(11)～(14)で表わされるような、セグメントが延長または分岐されたブロックコポリマーとすることもできる。尚、式中、wは1以上の整数を表し、

Xはカップリング剤の残基を表す。



中でも、無極性ポリマー鎖でありポリマー鎖(C)を含有させた場合には、ミクロ相分離状態を発現し、イオン伝導性を向上させることができる。

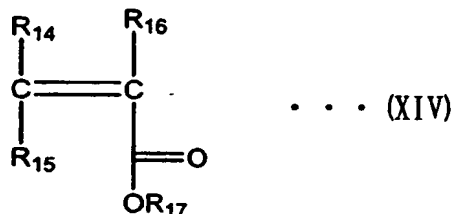
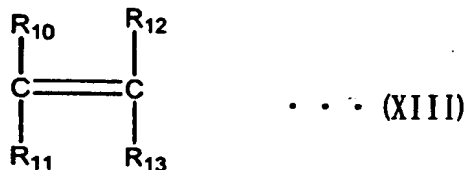
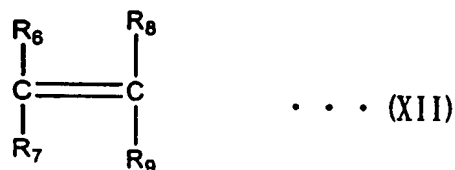
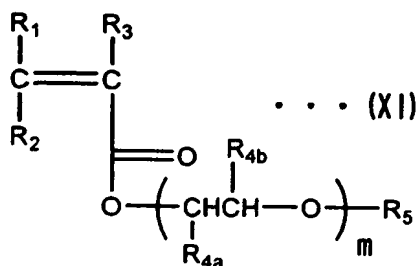
ポリマー鎖(C)として、式(III)で表される繰返し単位を有するポリマー鎖を用いた場合、本発明における共重合体は、式(I)で表される繰返し単位を有するブロック鎖A、式(II)で表される繰返し単位を有するブロック鎖B1及びB2、並びに式(III)で表される繰返し単位を有するブロック鎖C1及びC2が、共重合体中において、B1、C1、A、C2、B2の順で配置している共重合体を好ましく用いることができる。各ブロック鎖が、B1、C1、A、C2、B2の順で配置しているとは、各ブロック鎖が、直接結合していても、連結基、重合鎖等の他の構成単位をはさんで結合していてもよいことを意味する。そして、上記他の構成単位としては、各ブロック鎖がそれぞれ対応する繰返し単位式(I)～(III)以外に、構成単位として含む他の繰返し単位を挙げることができ、この他の繰返し単位と繰返し単位式(I)～(III)との重合形式は特に制限されず、ランダム重合、ブロック重合、交互重合等のいずれの重合形式であってもよい。また、構成単位として他の重合鎖を他の繰返し単位として含む場合、ホモポリマーでも、2元以上の共重合体であってもよく、共重合体の場合には、その中の結合状態は特に制限されず、ランダム、ブロック、又は徐々に成分比が変化するグラジエントであってもよい。中でも、各ブロック鎖が、B1-C1-A-C2-B2の順で結合して配列している場合が好ましい。この場合、結合しているとは、各ブロック鎖が直接結合している場合、酸素原子、アルキレン基等の低分子の連結基を介して結合している場合等を意味する。また、配列又は結合しているB1及びB2、C1及びC2は、同一であっても又は相異なってもよい。

この場合、式(I)、式(II)及び式(III)で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式(I)で表される繰り返し単位モル数は、9.9~80%の範囲であり、式(II)で表される繰り返し単位のモル数が0.1~50%の範囲であり、式(III)で表される繰り返し単位のモル数が19.9~90%の範囲であるのが好ましい。式(I)で表される繰り返し単位が9.9%以上では、より充分な導電性を得ることができ、80%以内では、より充分な熱的特性、物理的特性を得ることができる。式(II)で表される繰り返し単位が、0.1%以上では、架橋密度が低くなく、より充分な熱的特性、物理的特性を得ることができ、50%以内では、より充分な導電性を得ることができる。式(III)で表される繰り返し単位が、19.9%以上では、より充分な熱的特性、物理的特性を得ることができ、90%以内では、より充分な導電性を得ることができる。

式(I)及び(II)で表される繰り返し単位、さらに必要に応じて添加される式(III)、式(IV)等のその他の繰り返し単位を含む本発明の共重合体の数平均分子量は、特に、制限されないが、5,000~1,000,000の範囲を好ましく例示することができる。5,000より大きい場合には、熱的特性、物理的特性が向上し、1,000,000より小さい場合には、成形性、又は成膜性が向上する。また、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は、特に制限されないが、後述するミクロ相分離構造を形成するために、1.01~2.50、さらに1.01~1.50の範囲が好ましい。

本発明に使用される共重合体は、下記式(XI)、式(XII)で表される化合物を用い、ラジカル重合法、リビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法等の公知の方法を用いて、製造することができる。

また、必要に応じて組み込まれる式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位以外の不飽和単量体から誘導される繰り返し単位についても、例えば、下記式(XIII)、式(XIV)で表される単量体をさらに用いることで同様に製造することができる。



式 (X I) ~ (X I V) 中の  $R_1 \sim R_{17}$  は、前記と同じ意味を表す。

また、好ましい重合形態であるブロック共重合体を例にとり、さらに詳細に説明すると、

(イ) 式 (I) または式 (I I) で表される繰り返し単位的一方を合成した後、引き続いて他方を合成して、ブロックコポリマーを製造する方法、

(ロ) 式 (I) および式 (I I) で表される繰り返し単位を別々に合成した後、カップリング反応により、それぞれを結合してブロックコポリマーを製造する方法、

(ハ) 分子中に式 (I) で表される繰り返し単位を有する重合開始剤を用いて式 (I I) で表される繰り返し単位を合成してブロックコポリマーを製造する方法、  
 (ニ) 分子中に式 (I I) で表される繰り返し単位を有する重合開始剤を用いて式 (I) で表される繰り返し単位を合成してブロックコポリマーを製造する方法、  
 等を、さらに例示することができる。

特に、上記した B 1、C 1、A、C 2、B 2 の順で配置している共重合体を製造する場合には、式 (X I)、式 (X I I)、及び式 (X I I I) で表される化合物を用い、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を 1 又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法、安定ラジカルによるリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法等の公知の方法を用いて製造するのが好ましく、中でも、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を 1 又は複数含む有機

ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法を特に好ましく例示することができる。

さらに詳細に説明すると、(イ) 式 (X I) で表される化合物を、リビングラジカル重合法において、2 官能開始剤を用いて反応させることにより得られる 2 官能ブロック鎖等の各ブロック鎖を含むマクロ開始剤に、さらに他のブロック鎖を構成する単量体を反応させて逐次にブロック鎖を伸長して製造する方法や、

(ロ) 式 (X I) の代わりに式 (X I I) で表される化合物を用い、単官能開始剤を用い、他は (イ) と同様に行い、端から順次ブロック鎖を伸長して製造する方法や、(ハ) 各ブロック鎖、又は、各ブロック鎖の一部を所定の配列で重合体した後、カップリング反応により製造する方法、等を例示することができる。上記リビングラジカル重合は、遷移金属錯体を触媒及びハロゲン原子を分子内に 1 つ以上有する有機ハロゲン化合物を開始剤に用いて行うことができる。

リビングラジカル重合法による共重合体の製造方法として、具体的には、

- i. 例えば、第一の単量体の転化率が 100% に達した後、第二の単量体を添加して重合を完結させ、これを繰り返すことによりブロック共重合体を得る単量体を逐次的に添加する方法、
- ii. 第一の単量体の転化率が 100% に達しなくとも目標の重合度又は分子量に達した段階で第二の単量体を加えて重合を継続し、ブロック鎖間にランダム部分が存在するグラジエント共重合体を得る方法、
- iii. 第一の単量体の転化率が 100% に達しなくとも目標の重合度又は分子量に達した段階で一旦反応を停止、系外に重合体を取りだし、得られた重合体をマクロ開始剤として他の単量体を加えて共重合を断続的に進め、ブロック共重合体を得る方法、

等を例示することができる。

各重合法で用いる反応条件は特に限定されず、公知の反応条件を用いることができる。

リビングラジカル重合法、及びリビングアニオン重合法を用い、分子内に水酸基、カルボキシル基等の活性水素を有する化合物を用いる場合には、必要に応じてシリル化、アセタール化、BOC 化等公知の保護化反応により活性水素を保護

してから重合反応に供し、重合後、酸、アルカリ等により脱保護化反応を行うことにより製造することができる。

共重合反応過程の追跡及び反応終了の確認は、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィー、膜浸透圧法、NMRなどにより容易に行うことができる。共重合反応終了後は、カラム精製、又は、例えば水や貧溶媒中に投入して析出したポリマー分を濾過、乾燥させるなど、通常の分離精製方法を適用することにより共重合体を得ることができる。

本発明のポリマーとしては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント（P 1）、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント（P 2）、架橋点を有するポリマーセグメント（P 3）が、P 3、P 2、P 1、P 2、P 3の順の配置を有するもの好ましく例示することができ、イオン伝導性を有するポリマーセグメント（P 1）としては前記ブロック鎖Aを、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント（P 2）としては前記ブロック鎖B 1やB 2を、架橋点を有するポリマーセグメント（P 3）としては前記ブロック鎖C 1やC 2を具体的に例示することができ、本発明のポリマーの製造方法としては、前記共重合体の製造方法を具体的に例示することができる。

本発明の高分子固体電解質用組成物は、上述の共重合体と電解塩を含むことを特徴とし、さらに、架橋剤を含む場合が好ましい。上記共重合体は、構成単位が異なる2種以上のものを混合して用いることもできるが、ミクロ相分離構造を有する共重合体であることが好ましい。

上記架橋剤としては、式（I I）で表される繰り返し単位に含まれる水酸基等の反応点と反応して架橋するものであれば、特に制限はされないが、具体的には、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート（H-MDI）、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート（クルードMDI）、変性ジフェニルメタンジイソシアネート（変性MDI）、水添化キシリレンジイソシアネート（H-XDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMHMDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネー

ト (m-TMXDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ノルボルネンジイソシアネート (NBDI)、1,3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (H6XDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート等のポリイソシアネートあるいはこれらポリイソシアネートの三量体化合物、これらポリイソシアネートとポリオールとの反応生成物等を例示することができる。また、イソシアネート基の一部、又は全部をフェノール化合物やオキシム類等公知のブロック化剤を用いてブロックしたブロックイソシアネート類を用いてもよい。また、必要に応じて、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレン-1,6-ジオール、ポリエチレングリコール等の鎖伸長剤を併用することもできる。

ポリイソシアネート化合物を用いる場合には、必要に応じて、硬化促進剤として、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン類、ナフテン酸コバルト、テトラ-*n*-ブチルチン、ジブチルチンジラウレートなどの重金属化合物類等を用いることもできる。

また、他の架橋剤として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、イソシアヌル酸型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等々の2以上のエポキシ基を含む化合物等を例示することができ、必要に応じて、硬化促進剤として、ベンジルジメチルアミンなどの3級アミン類、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール類を用いることができる。

さらに、他の架橋剤として、通常、エポキシ樹脂用硬化剤として用いられているもの、例えば、トリエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン類、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン類、*N*-アミノエチルピペラジン等の脂環族ポリアミン類、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリ-*p*-ヒドロキシスチレン等のポリフェノール類、ジシアンジアミド、ポリアミド樹脂等を例示ことができ、他の硬化剤として、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス、各種オニウム塩等を例示



することができる。また、酸無水物類やポリフェノール類を架橋剤として用いるとき、必要に応じて公知の硬化促進剤、例えば前記した3級アミン類やイミダゾール類を用いることができる。

架橋剤としては、特に、ポリイソシアネート化合物、またはポリエポキシ化合物を好ましく例示することができ、これらの架橋剤は、1種単独で、また、2種以上を併用して用いることができる。また、これらの硬化剤又は硬化促進剤も、1種単独で、また2種以上を併用して用いることもできる。また、式(I I)で表される繰り返し単位中に、エポキシ基を有する場合には、見かけ上、エポキシ硬化剤が架橋剤となるものとする。

式(I I)で表される繰り返し単位中に含まれる反応性基、架橋剤の組み合わせは、反応するものであれば、特に制限はされないが、具体的には、式(I I)で表される繰り返し単位中の反応性基が水酸基である場合、架橋剤としてポリイソシアネート化合物が好ましく、反応性基がカルボキシル基、アミノ基、又はフェノール性水酸基の場合には、架橋剤としてポリエポキシ化合物が好ましい。

用いる架橋剤の量は特に制限されないが、架橋点を有する式(I I)で表される繰り返し単位1モルに対して、0.01~2モルの範囲が好ましく、さらに0.1~1モルの範囲が好ましい。0.01モル以上では、より充分な熱的特性、物理的特性が得られ、2以内では、より充分な導電率が得られことになる。

本発明で使用する電解質塩としては、特に限定されるものではなく、電荷でキャリアーとしたいイオンを含んだ電解質を用いればよいが、硬化して得られる高分子固体電解質中での解離定数大きいことが望ましく、アルカリ金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_6$ 等の4級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_6$ 等の4級ホスホニウム塩、 $\text{AgClO}_4$ 等の遷移金属塩あるいは塩酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸等のプロトン酸が使用出来、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩又は遷移金属塩の使用が好ましい。

使用しうるアルカリ金属塩の具体例としては、例えば $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCH}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}$

$\text{BF}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_3$ 、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{KBF}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 等を例示することができ、これら電解質塩は混合し、使用しても良く、中でもリチウム塩が好ましい。

これら電解質塩の添加量は、高分子電解質の基材高分子である共重合体のアルキレンオキサイドユニットに対して、0.005～80モル%、好ましくは0.01～50モル%の範囲である。本発明の高分子固体電解質用組成物は、上記した共重合体、架橋剤に電解質塩を添加混合（複合）させることにより製造することができるが、添加複合させる方法には特に制限なく、例えば、共重合体、架橋剤と電解質塩とをテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、エタノール、ジメチルホルムアミド等の適当な溶媒に溶解させる方法、共重合体、架橋剤と電解質塩とを常温又は加熱下に機械的に混合する方法等が挙げられる。

本発明のポリマー固体電解質用組成物としては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント（P1）、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント（P2）、架橋点を有するポリマーセグメント（P3）が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するポリマー、架橋剤及び電解質塩を含むものであれば特に制限されず、イオン伝導性を有するポリマーセグメント（P1）としては前記ブロック鎖Aを、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント（P2）としては前記ブロック鎖B1やB2を、架橋点を有するポリマーセグメント（P3）としては前記ブロック鎖C1やC2を具体的に例示することができ、また、架橋剤及び電解質塩としては前記と同様のものを具体的に例示することができる。

本発明の高分子固体電解質としては、上述の共重合体と電解質塩、好ましくは共重合体と架橋剤との反応により得られた架橋高分子と電解質塩を含むものであれば特に制限されないが、ネットワーク型ミクロ相分離構造を有するものが好ましい。また、架橋高分子としては、架橋剤を式（II）で表される繰り返し単位1モルに対して、0.01～2モルの範囲、中でも0.1～1モルの範囲で用いて硬化したものや、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物や分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を架橋剤と

して用いて硬化したものや、架橋剤由来のウレタン結合を含むものが好ましく、また、ミクロ相分離構造を有するものが好ましい。かかる架橋高分子は、共重合体と架橋剤とを、熱、紫外線、赤外線、遠赤外線、マイクロ波等の各種エネルギーにより架橋反応を行うことにより製造することができる。

本発明の高分子固体電解質の製造方法としては、(i) 共重合体と架橋剤を、熱等の各種エネルギーを用いて完全に架橋する手前で制御し、さらに電解質塩を添加して架橋、固化させる方法、(ii) 架橋条件の異なる2種以上の共重合体、及び1種以上の架橋剤を、1つの共重合体のみが架橋する条件の下に架橋させた後、電解質塩を添加してさらに、架橋、固化させる方法、(iii) 架橋条件の異なる2種以上の共重合体、1種以上の架橋剤、及び電解質塩を、1つの共重合体のみが架橋する条件の下に架橋させた後、さらに、架橋、固化させる方法、等を例示することができる。

特に、前記の高分子固体電解質用樹脂組成物を、シート状、膜状、フィルム状等の形状に成形後、前記エネルギーにより架橋させて、イオン伝導性シート・膜・フィルムとして機能するシート・膜・フィルム状架橋高分子体とするのが好ましく、この場合、加工面の自由度が広がり、応用上の大きな利点となる。

シート状等の高分子固体電解質を製造する手段として、ロールコーター法、カーテンコーター法、スピンコート法、ディップ法、キャスト法等の各種コーティング手段により支持体上に前記高分子固体電解質用樹脂組成物を成膜させ、次いで前記エネルギーにより架橋反応を行い、その後支持体を除去することによりシート状等の高分子固体電解質が得ることができる。

本発明のポリマー固体電解質としては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)、架橋点を有するポリマーセグメント(P3)が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子、及び電解質塩とを含むものであれば特に制限されず、イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)としては前記ブロック鎖Aを、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)としては前記ブロック鎖B1やB2を、架橋点を有するポリマーセグメント(P3)としては前記ブロック鎖C1やC2を具体的に例示すること

ができ、また、架橋剤及び電解質塩としては前記のものを具体的に例示することができる。また、上記 P 3、P 2、P 1、P 2、P 3 の順の配置を有するポリマーとしては、ミクロ相分離構造を有しているものが好ましい。

本発明のイオン伝導性膜としては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2) 及び架橋ポリマーセグメント (P 4) を有するポリマーを含む膜であって、膜中にネットワーク型ミクロ相分離構造を含む膜や、イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2)、架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子を含む膜であって、膜中にネットワーク型ミクロ相分離構造を含む膜であれば特に制限されないが、上記 P 1、P 2、P 3 を有するポリマーがミクロ相分離構造を形成していることが好ましい。イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1) としては前記ブロック鎖 A を、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2) としては前記ブロック鎖 B 1 や B 2 を、架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) としては前記ブロック鎖 C 1 や C 2 を具体的に例示することができる。また、架橋ポリマーセグメント (P 4) としては前記架橋剤を具体的に例示することができる。本発明のイオン伝導性膜は、膜中にネットワーク型のミクロ相分離構造を含む構造を有することにより、イオン導電性 (伝導性) を維持すると共に、物理的特性、熱的特性、特に膜強度を改善することができる。

本発明の高分子固体電解質電池は、上述の高分子固体電解質、又は高分子固体電解質用組成物を用いて成膜した固体電解質と、電極とを備えたことを特徴とする。

高分子固体電解質電池は、例えば、高分子固体電解質を予めフィルム等の成形体として使用し電極間に組み込む方法、又は電極上に先に述べた共重合体等のポリマーと電解質塩を含む組成物を、ロールコーター法、カーテンコーター法、スピンコート法、ディップ法、キャスト法等の各種コーティング手段により正極上に前記高分子固体電解質を成膜し、さらに、もう一方の電極を配置する方法等で、製造することができる。

電池に用いられる電極としては、電極活物質、先に述べた共重合体もしくは式 (XX) で表される繰返し単位を有するブロック鎖 A 1 1 及び式 (XX I) で

表される繰返し単位を有するブロック鎖B 1 1及びブロック鎖C 1 1が、B 1 1、A 1 1、C 1 1の順の配列を有する共重合体を含むのが好ましく、必要に応じて電解質塩を添加することもできる。また、電極が正極の場合に、さらに導電材を含む場合が好ましい。

ブロック鎖C 1 1は、任意の構成成分を有するブロック鎖を表し、ブロック鎖Bとブロック鎖C 1 1は、同一でもまた、相異なっているもよい。特に、式(X X I I)で表される繰返し単位を有するブロック鎖を好ましく例示することができる。

ブロック鎖A 1 1またはB 1 1において式(X X)または(X X I)で表される繰返し単位をそれぞれ有するとは、各ブロック鎖が対応する繰返し単位以外に、他の繰返し単位を構成単位として含む場合及び含まない場合の両方を意味するものとする。また、他の繰返し単位を構成単位として含む場合、各式で表される繰返した単位との重合形式は特に制限されず、ランダム重合、ブロック重合、交互重合等のいずれの重合形式であっても構わない。

また、各ブロック鎖が、B 1 1、A 1 1、C 1 1の順の配列を有しているとは、各ブロック鎖が、直接結合していても、連結基、重合鎖等の他の構成単位をはさんで結合していてもよいことを意味する。構成単位として他の重合鎖を含む場合、ホモポリマーでも、2元以上の共重合体であってもよく、共重合体の場合には、その中の結合状態は特に制限されず、ランダム、ブロック、または徐々に成分比が変化するグラジエントであってもよい。中でも、各ブロック鎖が、B 1 1-A 1 1-C 1 1で結合した配列を有している場合が好ましい。この場合、結合しているとは、各ブロック鎖が直接結合している場合、例えば、酸素原子、アルキレン基等の低分子の連結基を介して結合している場合等を意味する。

式(X X)で表される繰返し単位は、式(I)で表される繰返し単位に対応しており、式の中に含まれる各記号は、m 1で表される意味の一部を除いて、式(I)に含まれる同じ位置の各記号と同様の意味を表し、同様の具体例を例示することができる。また、m 1は、5~100のいずれかの整数、さらに10~100のいずれかの整数であるのが特に好ましい。

式(X X I)で表される繰返し単位は、式(I I I)で表される繰返し単

位に対応しており、式中に含まれる各記号は、 $R_{9a}$ で表される意味の一部を除いて、式 (I I I) に含まれる同じ位置の各記号と同様の意味を表し、同様の具体例を例示することができる。

式 (X X I I) で表される繰り返し単位は、式 (I I I) で表される繰り返し単位に対応しており、式中に含まれる各記号は、式 (I I I) に含まれる同じ位置の各記号と同様の意味を表し、同様の具体例を例示することができる。特に、 $R_{13a}$ が、アリール基であり、5 モル以上含有する場合を好ましく例示することができる。

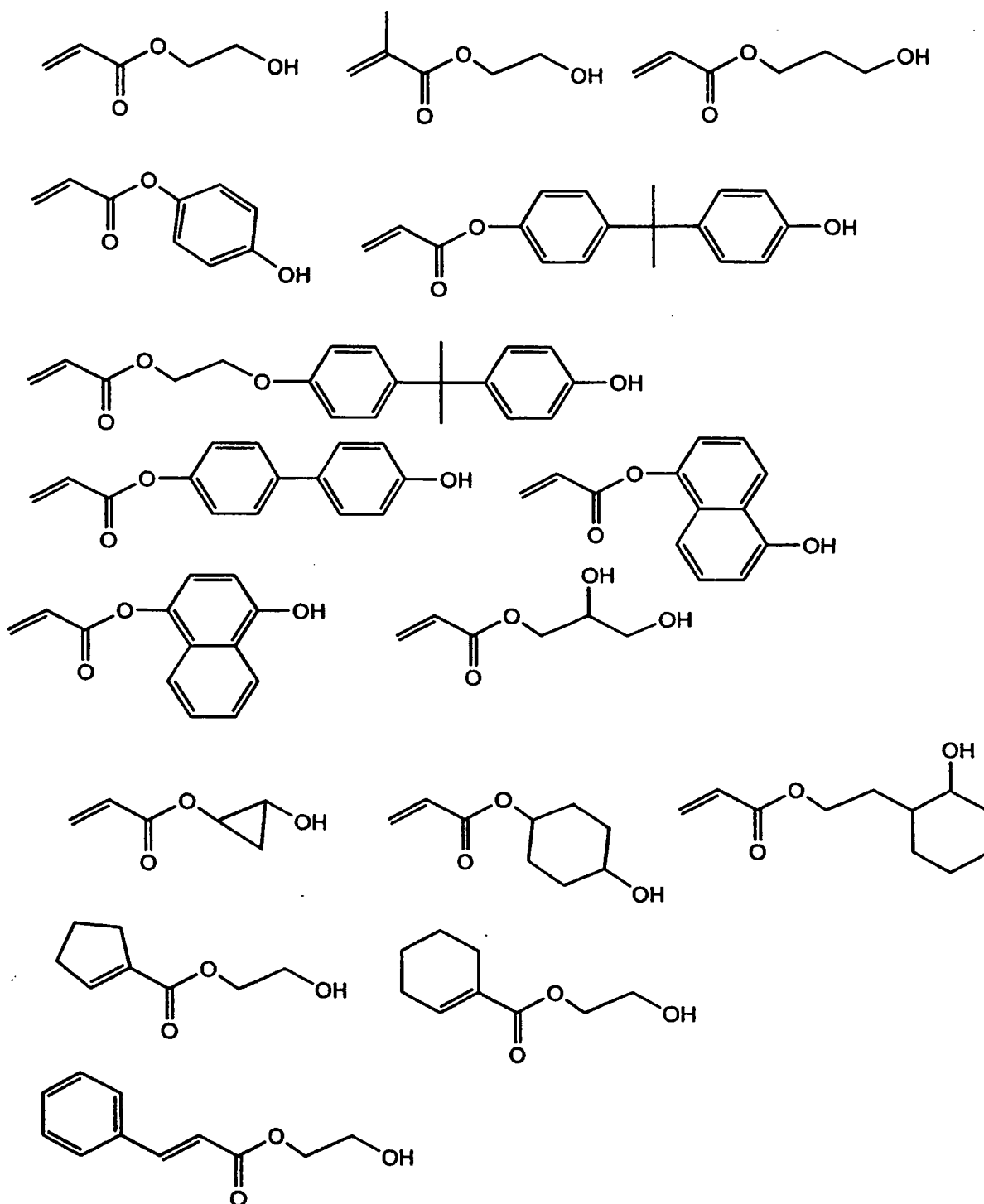
上記共重合体中、含まれる各繰り返し単位の量は特に限定されないが、式 (X X) で表される繰返した単位は、10 モル以上であるのが好ましく、式 (X X I)、及び式 (X X I I) で表される繰り返し単位はそれぞれ5 モル以上であるのが好ましい。

上記共重合体は、式 (X X) ~ (X X I I) で表される繰返し単位と異なる繰返し単位を構成単位として含むことができ、そのような繰返し単位として以下の化合物から誘導されるくり返し単位を例示することができる。また、これらの繰返し単位は、ブロック鎖 C 1 1 において、式 (X X I I) で表される繰返し単位を含まない場合の繰返し単位として用いることができる。これらの繰返し単位は、1 種単独でも、2 種以上を混合していても構わない。

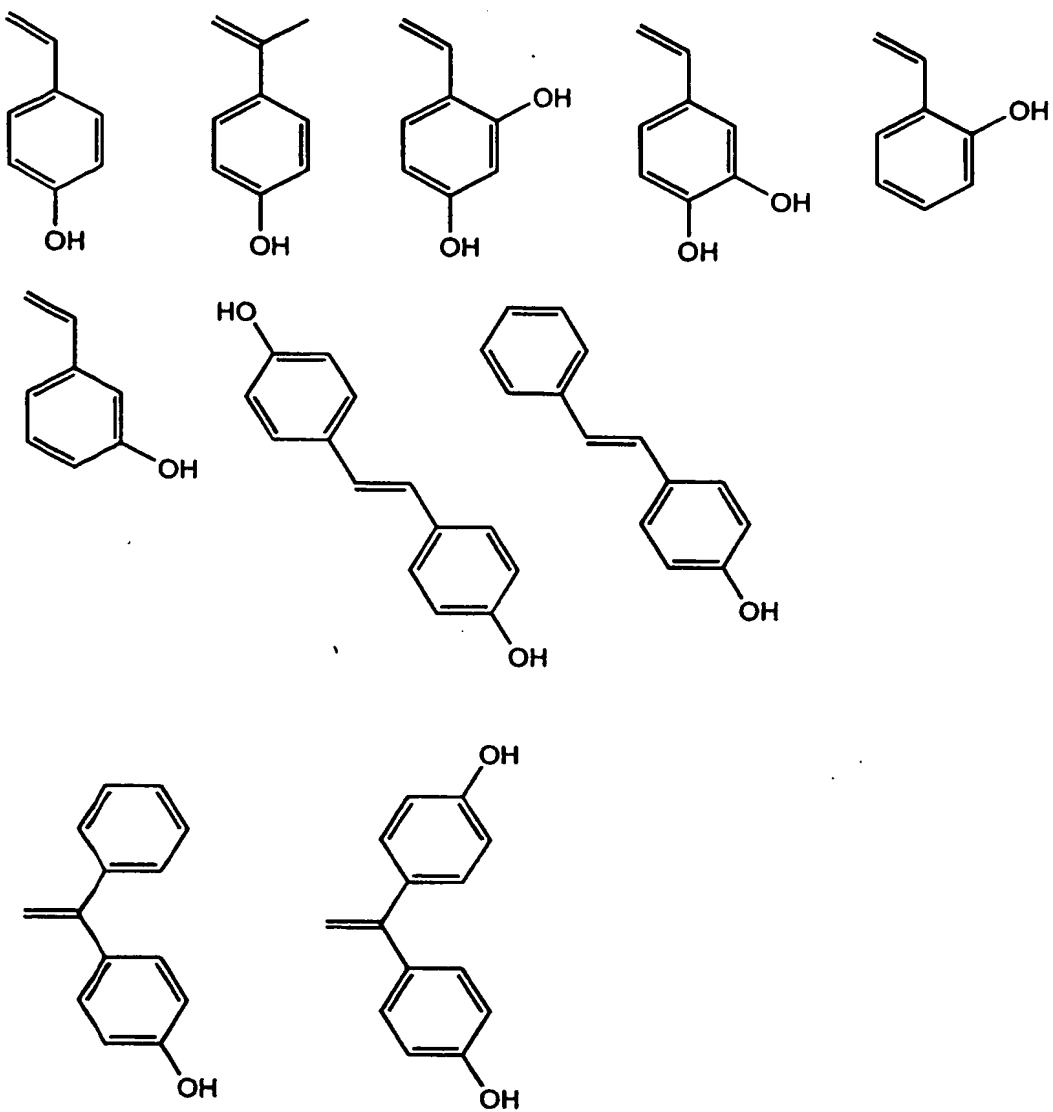
(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ) アクリル酸 1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、(メタ) アクリル酸 1-メチレンアダマンチル、(メタ) アクリル酸 1-エチレンアダマンチル、(メタ) アクリル酸 3, 7-ジメチル-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸ノルボルナン、(メタ) アクリル酸メンチル、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソデシル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アク

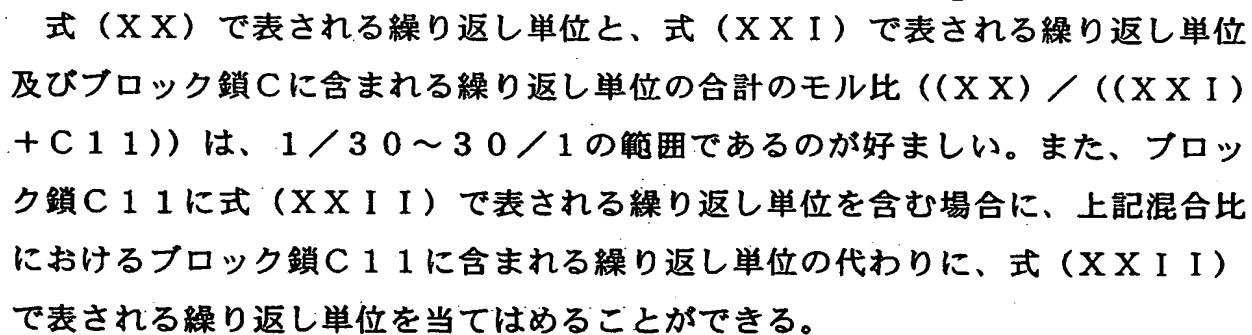
リル酸テトラヒドロフラニル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロピラニル、(メタ)アクリル酸3-オキソシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ブチロラクトン、(メタ)アクリル酸メバロニックラクトンなどの(メタ)アクリル酸、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,6-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロプレンなどの共役ジエン類、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸イミド類、(メタ)アクリロニトリルなどの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル類等。

さらに、分子内に式(X X) ~ (X X I I)で表される繰り返し単位を生成する単量体と共重合が可能な二重結合を有し、さらに水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を分子内に有する繰り返し単位を、構成単位として含ませることができ、そのような繰り返し単位として、以下の化合物から誘導される繰り返し単位を例示することができる。これらの繰り返し単位は、1種単独でも、2種以上を混合していても構わない。









また本発明の共重合体の数平均分子量は、特に限定されないが、5,000～1,000,000の範囲が好ましい。数平均分子量が5,000より小さい場合には、熱的特性、物理的特性が低下し、1,000,000より大きい場合には、成形性、または成膜性が低下する。また、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量(M<sub>n</sub>)の比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は、特に制限されないが、後述するミクロ相分離構造を形成するために、1.01～2.50、さらに1.01～1.50の範囲が好ましい。

上記共重合体は、ブロック鎖A11、B11、C11を特定の配列で有するものであれば、特にその構造は制限されないが、高いイオン導電性を保持するために膜構造中において、ミクロ相分離構造を発現する構成とすることが好ましく、特に、ネットワーク型のミクロ相分離構造を発現する構成とすることが好ましい。

上記共重合体は、各繰り返し単位を誘導する重合性二重結合を有する化合物を用い、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を1又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法、安定ラジカルによるリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法等の公知の方法、条件を用いて製造することができ、中でも、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を1又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法を好ましく例示することができる。

用いる電極活物質は特に制限されず、従来から電極活物質として知られている種々のものを使用することができる。具体的には、金属リチウム、金属銀、金属亜鉛等の単体金属、Li-Al等の合金、黒鉛、カーボンブラック、フッ化グラファイト、ポリアセチレン、焼成、熱分解、CVD等によって得られる各種炭素系材料、MnO<sub>2</sub>、CoO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、CuO、Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Mo<sub>8</sub>O<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>等の金属酸化物、TiS<sub>2</sub>、TiS<sub>3</sub>、MoS<sub>2</sub>、CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、VSe<sub>2</sub>、NbSe<sub>2</sub>、CrS<sub>2</sub>、NbSe<sub>3</sub>等のカルコゲン化物、Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>、Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、AgIO<sub>3</sub>、Ag<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>等の酸素酸銀、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリ-p-フェニレン等のπ-共役系高分子等を例示することができる。

用いる電解質塩は、高分子電解質塩に用いられる電解質塩と同様のものを例示

することができ、特に、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{KSCN}$ 等の各種ハロゲン化アルカリや、有機酸陰イオンを持つアルカリ金属塩を好ましく例示することができ、中でも、リチウム塩をさらに好ましく例示することができる。

用いる導電材としては、特に限定されないが、具体的には、ケッチェンブラック、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、コークス粉末、黒鉛等を例示することができ、中でも、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等を好ましく例示することができる。

電極に含まれる共重合体等のポリマーと電解質塩の量は、特に制限されるわけではないが、電極組成物全体（支持体を除く）の0.5～15重量%の範囲が好ましい。0.5重量未満では、電解質との接触抵抗が大きく、15重量%以上では、導電性が低下する。

電極の製造方法は、特に制限されないが、例えば、支持体上に作成された電極活物質を含む層上に、ポリマーと電解質塩を含む溶液をキャスト又は塗布する方法、電極活物質、ポリマー、及び電解質塩を含む溶液を支持体上にキャスト又は塗布する方法等を例示することができる。

用いるポリマーは、電解質塩と複合して導電性を示すポリマーが好ましく、さらに、電解質として用いられるポリマーであるのが好ましい。

用いる電解質塩は、電解質として用いられる塩であるのが好ましく、電解質として用いられる塩と、電極に用いられる塩は、同一素子内において、同一でも相異なってもよいが、同一であるのが好ましい。具体的には、先に述べた電解質塩と同様のものを例示することができる。

ポリマーと電解質塩を含む溶液の固形分濃度は、特に限定されないが、具体的には、0.5～10重量%の範囲を好ましく例示することができる。

電極活物質を含む層は、電極活物質以外に、バインダー及び電解質に用いるポリマーから選ばれる少なくとも1種を含有するのが好ましい。バインダーとしては、電極活物質を支持体上に固定し、導電性に影響を及ぼさない化合物であれば

特に制限されないが、具体的には、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、スチレンブタジエンゴム等のゴム類等を例示することができ、中でも、フッ素樹脂（特にP V D F）を特に好ましく例示することができる。

電解質として用いるポリマーは、電解質塩と複合して導電性を示すポリマーであれば特に制限されず、電池の電解質として用いられるポリマーと、電極として用いられるポリマーは、同一素子内において、同一でも相異なっているもよいが、同一であるのが好ましい。

電極活物質を含む層は、例えば、支持体上に、電極活物質、並びにバインダー及び電解質用いられるポリマーから選ばれる少なくとも1種を含む溶液を塗布し、乾燥させて製造することができる。塗布する方法は特に制限されず、ロールコーター法、カーテンコーター法、スピンコート法、ディップ法、キャスト法等の方法を用いることができる。

キャスト、又は塗布する回数は、用いる溶液の固形分濃度にも関係するが、複数回行うのが好ましい。塗布する方法は特に制限されないが、ポリマーと電解質塩が電極活物質を含む層に浸透するように、塗布後溶媒が残存する方法が好ましい。溶液をキャスト又は塗布後、常圧、又は減圧下に徐々に溶媒を留去するのが好ましい。

図面の簡単な説明：

図1は、実施例7における共重合体のTEMによる写真を示す。

図2は、実施例7における高分子固体電解質のTEMによる写真を示す。

図3は、実施例15における1、5、10、20サイクルにおける放電容量と電圧の関係を示す図である。図3における1は、1サイクル目、2は、5サイクル目、3は、10サイクル目、4は、20サイクル目を表す。

発明を実施するための最良の形態：

以下、本発明を実施例を用いて、詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

(1) ポリ（S t - b - H E M A - b - P M E - 4 0 0）共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、テトラヒドロフラン（以下THFと略す）300g中に、*n*-ブチルリチウム1ミリモルを加え、攪拌下、 $-78^{\circ}\text{C}$ に保持しながらスチレン（以下Stと略す）48ミリモルを滴下、さらに同温度で反応を30分間継続し、ガスクロマトグラフィー（以下GCと略す）により反応完結を確認した。この段階で反応系から少量を採取し、メタノールにより反応を停止させた後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと略す）により分析した所、得られたポリスチレンは数平均分子量 ( $M_n$ ) = 5,000、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と  $M_n$  の比 ( $M_w/M_n$ ) = 1.05の単分散ポリマーであった。次いで反応系にジフェニルエチレン1ミリモルを加えた後、予めメタクリル酸2-ヒドロキシエチル（以下、HEMAと略す）をトリメチルシリルクロライドによりシリル化することにより調製・精製された2-トリメチルシリルオキシエチルメタクリレート（以下、HEMASiと略す）38ミリモルを滴下、更に共重合反応を30分継続し、GPCにより反応完結を確認した。反応系から少量を採取、GPC分析をしたところ、得られたポリ (St-b-HEMASi) は  $M_n$  = 12,800、 $M_w/M_n$  = 1.08の単分散ポリマーであった。次いで、反応系に蒸留精製したメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーPME-400、式(XI)において、 $R_1=R_2=R_4$  = 水素原子、 $R_3=R_5$  = メチル基、 $m=9$ 、以下PME-400と略す）81ミリモルを滴下し、共重合反応を1時間継続、GCにより反応完結を確認後、メタノールを加えて反応を停止した。この反応液についてGPC分析を行ったところ、得られたポリ (St-b-HEMASi-b-PME-400) は、 $M_n$  = 53,000、 $M_w/M_n$  = 1.11の単分散ポリマーであった。

次いで、反応液の温度を室温として、 $N/2$  塩酸を用いて弱酸性下でHEMASiより誘導された繰返し単位中の脱シリル化反応を行った。脱シリル化反応後の反応液に酸吸着剤（昭和化学工業（株）製、カープレックス#1120）を加えて攪拌後濾過を行い、濾液から減圧下に揮発分を除去して共重合体を得た。得られた共重合体について、GPCを測定した所、 $M_n$  = 50,500、 $M_w/M_n$  = 1.11の単分散ポリマーであり、また、 $^{13}\text{C}$  NMRを測定したところ、共重合体中の総繰返し単位モル数に対するPME-400繰返し単位モル数

の比率が54%、又、HEMA繰り返し単位モル数の比率が20%である、ポリ(S t - b - HEMA - b - PME - 400)の構造を有する共重合体であった。

## (2) 高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、上記の操作で得られた共重合体2gと、架橋剤として、トリレン-2, 4-ジイソシアネート0.13gとをアセトン20mlに溶解させ、得られた溶液にLiClO<sub>4</sub>: 0.15gを加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

## (3) 固体電解質膜作製及び特性評価

アルゴン雰囲気下において、上記組成物をテフロン(登録商標)板上に流延し、室温で24時間放置後、60℃で24時間、更に100℃で5時間減圧乾燥して均一な固体電解質膜を得た(膜厚100μm)。アルゴン雰囲気下、この固体電解質膜を白金板にはさみ、周波数5~10MHzのインピーダンスアナライザー(Solartron-1260型)を用いて複素インピーダンス解析によりイオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23℃で $6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

また、前記高分子固体電解質用組成物の調製において、LiClO<sub>4</sub>を未配合とする他は同様の操作で組成物を調製し、得られた組成物を前記固体電解質膜の作製と同様の操作で成膜し、得られた架橋フィルムの動的粘弾性を測定したところ、23℃で3MPaの弾性率を有していた。このフィルムの内部構造を電子顕微鏡で観察したところ、ネットワーク型のミクロ相分離構造を有することがわかった。

## 実施例2

### (1) ポリ(HEMA-b-PME-400-b-HEMA)共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、THF300g中に、α-メチルスチレンテトラマジナトリウム1.6ミリモルを加え、攪拌下、-78℃に保持しながらHEMASi38ミリモルを滴下、更に反応を30分間継続し、GCにより反応完結を確認した。この段階で反応系から少量を採取し、GPC分析をした所、得られたポリHEMASiは $M_n = 5,100$ 、 $M_w/M_n = 1.10$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系に蒸留精製したPME-400:114ミリモルを滴下、更に共重合反応を30分間継続し、GPCにより反応完結を確認後、メタ

ノールを加えて反応を停止した。この反応液について、GPC分析を行ったところ、得られたポリ(PME-400-b-HEMASi-b-PME-400)は $M_n=40,100$ 、 $M_w/M_n=1.12$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応液の温度を室温として、実施例1と同様の操作で脱保護反応～減圧精製を行って共重合体を得た。

得られた共重合体について、GPCを測定したところ、 $M_n=38,400$ 、 $M_w/M_n=1.12$ の単分散ポリマーであり、また、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位の総モル数に対するPME-400の繰り返し単位モル数の比率が75%、また、HEMA単位のモル数の比率が25%であるポリ(PME-400-b-HEMA-b-PME-400)の構造を有する共重合体であった。

## (2) 高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、上記の操作で得られた共重合体2gと、架橋剤として、トリレン-2,4-ジイソシアネート0.10gとをアセトン20gに溶解させ、得られた溶液に $\text{LiClO}_4$ :0.17gを加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

## (3) 固体電解質膜作製及び特性評価

実施例1と同様にして固体電解質膜を作製(膜厚100 $\mu\text{m}$ )、イオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は23℃で $8 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ であった。

また、電解質塩を含まない架橋フィルムを作製し、動的粘弾性を測定したところ、23℃で1MPaの弾性率を有していた。また、この架橋フィルムについて電子顕微鏡で内部構造を観察したところ、均一構造であった。

## 実施例3

### (1) ポリ(PME-1000-b-St-b-HEA)共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴンで脱気処理を行った水70gに、塩化第1銅0.3ミリモル、ピピリジン0.6ミリモル、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPME-1000、式(XI)において、 $R_1=R_2=R_4$ =水素原子、 $R_3=R_5$ =メチル基、 $m=23$ 、以下PME-1000と略す)27ミリモルを加えて均一に混合後、エチル2-



プロモイソブチレート 0.3 ミリモルを加え、攪拌下、室温で重合反応を開始させた。重合反応を開始して 5 時間経過後、反応系の温度を 0℃ に冷却して重合反応を停止させた。重合転化率は 90% であった。反応液に THF 500 ml、及び過剰の硫酸マグネシウムを加え、濾過後、濾液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した。ついで、減圧下に揮発分を除去してポリ (PME-1000) を得た。得られたポリ (PME-1000) の GPC 分析を行った所、 $M_n = 91,000$ 、 $M_w/M_n = 1.15$  の単分散ポリマーであった。

ついで、アルゴン雰囲気下において、予めアルゴンで脱気処理を行ったトルエン 23.6 g に、塩化第 1 銅 0.1 ミリモル、ピピリジン 0.2 ミリモル、ポリ (PME-1000) 0.1 ミリモル、スチレン 9.8 ミリモル、*n*-オクタン 1 ミリモルを加えて均一に混合後、攪拌下、100℃ に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから 20 時間後に、反応系の温度を 0℃ に冷却して共重合反応を停止させた。GC 分析の結果、St の重合転化率は 70% であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られたポリ (PME-1000-b-St) について GPC 分析を行った所、 $M_n = 96,000$ 、 $M_w/M_n = 1.21$  の単分散ポリマーであった。

次いで、アルゴン雰囲気下において、予めアルゴで脱気処理を行ったトルエン 23.9 g に、塩化第 1 銅 0.1 ミリモル、ピピリジン 0.2 ミリモル、ポリ (PME-1000-b-St) 0.1 ミリモル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル (以下、HEA と略す) 5.4 ミリモル、*n*-オクタン 1 ミリモルを加えて均一に混合後、攪拌下、80℃ に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから 20 時間後に反応系の温度を 0℃ に冷却して共重合反応を停止させた。GC 分析の結果、HEA の重合転化率は 80% であった。の反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られた共重合体について GPC 分析を行ったところ、 $M_n = 10,1000$ 、 $M_w/M_n = 1.25$  の単分散ポリマーであり、<sup>13</sup>C NMR を測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対する PME-1000 繰り返し単位モル数の比率が 47%、HEA 繰り返し単位モル数の比率が 25% であるポリ (PME-1000-b-St-b-HEA) の構造を有する共重合体であった。

## (2) 高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、上記の操作で得られた共重合体 2 g と、架橋剤として、トリレン-2, 4-ジイソシアネート 0.07 g とをテトラヒドロフラン 20 g に溶解させ、さらに  $\text{LiClO}_4$ : 0.20 g を加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

## (3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例 1 と同様にして固体電解質膜を作製 (膜厚 100  $\mu\text{m}$ )、イオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23℃で  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  であった。

また、電解質塩を含まない架橋フィルムを作製し、動的粘弾性を測定したところ、23℃で 0.7 MPa の弾性率を有していた。また、この架橋フィルムについて、電子顕微鏡で内部構造を観察したところ、ネットワーク型のミクロ相分離構造を有していた。

### 実施例 4

#### (1) ポリ (PME-400-b-MA) 共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴンで脱気処理を行った水 126 g に、塩化第 1 銅 0.3 ミリモル、ピピリジン 0.6 ミリモル、PME-400:54 ミリモルを加えて均一に混合後、エチル 2-ブロモイソブチレート 0.3 ミリモルを加え、攪拌下、室温で重合反応を開始させた。重合反応を開始してから 5 時間経過後、反応系の温度を 0℃に冷却して重合反応を停止させた。重合転化率は 90% であった。反応液に THF 500 ml、及び過剰の硫酸マグネシウムを加え、濾過後、濾液のカラム精製を行って金属錯体及び未反応モノマーを除去した。次いで、減圧下に揮発分を除去してポリ (PME-400) を得た。得られたポリ (PME-400) の GPC 分析を行ったところ、 $M_n = 80,300$ 、 $M_w/M_n = 1.15$  の単分散ポリマーであった。

次いで、アルゴン雰囲気下において、予めアルゴンで脱気処理を行ったトルエン 23 g に、塩化第 1 銅 0.1 ミリモル、ピピリジン 0.2 ミリモル、ポリ (PME-400) 0.1 ミリモル、予めメタクリル酸 (以下、MA と記す) をトリメチルシリルクロライドによりシリル化して調製・精製されたトリメチルシリルメタクリレート (以下、MA-TMS と略す) 28 ミリモル、n-オクタン 1 ミ

リモルを加えて均一に混合後、攪拌下、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから20時間後に、反応系の温度を0℃に冷却して反応を停止させた。GC分析の結果、MA-TMSの反応率は80%であり、また、GPCを測定した所、生成したポリ(PME-400-b-MA-TMS)は $M_n=115,500$ 、 $M_w/M_n=1.22$ であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体及び未反応モノマーを除去した後、精製後の反応液を実施例3と同様の操作で脱保護反応～減圧精製を行って共重合体を得た。得られた共重合体について、GPC分析を行った所、 $M_n=99,300$ 、 $M_w/M_n=1.22$ であり、また、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定した所、共重合体の繰り返し単位総モル数に対するPME-400の繰り返し単位のモル数の比率が42%、また、MAの比率が58%であるポリ(PME-400-b-MA)の構造を有する共重合体であった。

## (2) 高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、上記の操作で得られたポリ(PME-400-b-MA)2gと、架橋剤として、グリシジルアミン型エポキシ樹脂(東都化成(株)製、エポトートYH-434、エポキシ当量120)0.5gとをTHF20gに溶解させ、さらに、 $\text{LiClO}_4$ :0.16gを加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

## (3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

アルゴン雰囲気下において、上記高分子固体電解質用組成物をテフロン(登録商標)板上に流延し、室温で24時間放置後、60℃で5時間、更に130℃で5時間減圧乾燥して均一な固体電解質膜を得た(膜厚100 $\mu\text{m}$ )。この固体電解質膜について、実施例1におけると同様にしてイオン伝導度を測定したところ、イオン伝導度は $5 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ であった。

また、電解質塩を含まない架橋フィルムを作製し、動的粘弾性を測定したところ、23℃で1.5MPaの弾性率を有していた。また、この架橋フィルムについて電子顕微鏡で内部構造を観察したところ、均一構造であった。

## 実施例5

### (1) (PME-1000-b-St-b-PHS) 共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、THF 150 g 中に s-ブチルリチウム（以下、SBLと略す）0.3ミリモルを加え、攪拌下、 $-60^{\circ}\text{C}$ に保持しながらSt 30ミリモルを滴下、さらに同温度で反応を30分継続し、GCにより反応完結を確認した。この段階で反応系から少量を採取し、メタノールにより反応を停止させた後、GPCにより分析した所、得られたポリスチレンは $M_n=10,000$ 、 $M_w/M_n=1.08$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系にp-(1-エトキシエトキシ)スチレン（以下、PEESと略す）3ミリモルを滴下、さらに反応を同温度で30分継続し、GCにより反応完結を確認した。この段階で反応系から少量を採取、メタノールで反応を停止させた後、GPCにより分析したところ、得られたポリ(S t-b-PEES)は、 $M_n=11,800$ 、 $M_w/M_n=1.08$ の単分散ポリマーであった。次いで反応系に塩化リチウム3ミリモルを加えて15分間攪拌を継続した後、PME-1000:15ミリモルを滴下、さらに反応を30分継続し、GCにより反応完結を確認後、反応系にメタノールを加えて反応を停止した。GPCにより分析したところ、得られたポリ(S t-b-PEES-b-PME-1000)は、 $M_n=63,000$ 、 $M_w/M_n=1.10$ の単分散ポリマーであった。

次いで、反応液の温度を室温として、N/2塩酸0.5 gを加えて30分間攪拌、PEESより誘導される繰り返し単位の脱保護反応を行った後、酸吸着剤（昭和化学工業（株）製、カープレックス#1120）1 gを加えて10分間攪拌を継続した。次いで、反応液を濾過、濾液から減圧精製により溶媒分を除去して半固形状のポリマーを得た。得られたポリマーについて、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定したところ、100 ppm付近の1-エトキシエトキシ基の三級炭素由来のシグナルが消失している所から、脱保護反応が完結してp-ヒドロキシスチレン（以下、PHSと略す）骨格となり、メトキシポリエチレングリコールを側鎖に有するポリ(S t-b-PHS-b-PME-1000)の構造を有する共重合体の生成を確認した。又、得られた共重合体は、PME 1000単位(Xモル)と、St単位(Yモル)と、PHS単位(Zモル)との比率が、 $Z/(X+Y)=0.067$ 、 $M_n=62,200$ の単峰性ポリマーであった。

## (2) 高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、上記の操作で得られた共重合体 2 g と、架橋剤として、分子内に 3 個のエポキシ基を有するグリシジルアミン型エポキシ樹脂（商品名エポトート YH-434、エポキシ当量 120、東都化成（株）製）0.03 g とをアセトン 20 ml に溶解させ、得られた溶液に  $\text{LiClO}_4$  : 0.17 g を加えて均一に溶解させた。

### （3）固体電解質膜作成及び特性評価

アルゴン雰囲気下において、上記組成物溶液をテフロン（登録商標）板上に流延し、室温で 24 時間放置後、60℃で 24 時間、更に 130℃で 5 時間減圧乾燥して均一な固体電解質膜を得た（膜厚 100  $\mu\text{m}$ ）。アルゴン雰囲気下において、この固体電解質膜を白金板にはさみ、周波数 5～10 MHz のインピーダンスアナライザー（Solartron-1260 型）を用いて複素インピーダンス解析によりイオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23℃で  $8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  であった。又、前記固体電解質膜の動的弾性率を測定した結果、23℃で 2 MPa の弾性率を有していた。また、電子顕微鏡により内部構造を観察したところ、ネットワーク型ミクロ相分離構造をしていることがわかった。

### 実施例 6

#### （1）ポリ（PME-400-r-St-r-グリシジルメタクリレート）共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、PME-400 : 81 ミリモル、St 38 ミリモル、グリシジルメタクリレート（以下、GMA と略す）28 ミリモルをトルエン 60 g に溶解し、2, 2'-アゾビス-（2, 4-ジメチルバレロニトリル）2 ミリモルを加えて、65℃で 5 時間、更に 90℃で 1 時間加熱攪拌した。反応液を室温に冷却した後、攪拌下、大量のヘキサン中に投入し、静置後、上澄みを除去した。残渣を 60℃で 24 時間真空乾燥を行った。得られたポリマーは室温で半固形状であり、GPC で分析したところ、 $M_n = 55,000$  であった。また、 $^{13}\text{C}$  NMR により分析したところ、PME-400/St/GMA = 56/24/20（モル比）の組成を有するランダム共重合体であった。

#### （2）高分子固体電解質用樹脂組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、上記の操作で得られた共重合体 2 g と、架橋剤と

して、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物0.18g及び反応促進剤としてベンジルジメチルアミン0.002gとをアセトン20mlに溶解させ、得られた溶液に $\text{LiClO}_4$ :0.15gを加えて均一に溶解させた。

### (3) 固体電解質膜作成及び特性評価

アルゴン雰囲気下において、上記電解質溶液をテフロン（登録商標）板に流延し、室温で24時間放置後、60℃で5時間、更に130℃で5時間減圧乾燥して均一な固体電解質膜を得た（膜厚100 $\mu\text{m}$ ）。アルゴン雰囲気下において、この固体電解質膜を白金板にはさみ、周波数5～10MHzのインピーダンスアナライザー（Solartron-1260型）を用いて複素インピーダンス解析によりイオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23℃で $8 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ であった。また、前記固体電解質膜の動的弾性率を測定した結果、23℃で0.5MPaの弾性率を有していた。

### 比較例1

実施例1～6で得られた共重合体2gをTHF20gに溶解し、得られた溶液をテフロン（登録商標）板に流延し、室温で24時間放置後、60℃で24時間、さらに100℃で5時間減圧乾燥して成膜した。得られた膜はいずれもベタツキがあり、フィルム剥離が不可能なため動的粘弾性の測定は不可能であった。

### 実施例7

#### (1) C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン78gに、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム0.1ミリモル、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーPME-1000、式（XI）において、 $R_1=R_2=R_4$ =水素原子、 $R_3=R_5$ =メチル基、 $m=23$ 、以下PME-1000と略す）30ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.4ミリモル、2,2-ジクロロアセトフェノン0.2ミリモルを加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して22時間経過後、反応系の温度を0℃に冷却して重合反応を停止させた。反応液のGPC分析の結果、PME-1000の重合転化率は50%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除

去した。ついで、減圧下に揮発分を除去してポリPME-1000（以下、p-PME-1と略す）を得た。得られたp-PME-1のGPC分析を行った所、 $M_n = 83,000$ の単分散ポリマーであった。

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン43gに、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（以下、CPSと略す）0.04ミリモル、p-PME-1 0.2ミリモル、スチレン（以下、Stと略す）17ミリモル、n-オクタン5ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.4ミリモルを加え、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから45時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、Stの重合転化率は60%であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られたポリ（St-b-PME-1000-b-St）（以下、p-SbP-1と略す）についてGPC分析を行った所、 $M_n = 88,000$ の単分散ポリマーであった。

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン45gに、CPS 0.04ミリモル、p-SbP-1 : 0.2ミリモル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル（以下、HEAと略す）9ミリモル、n-オクタン5ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.4ミリモルを加え、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから22時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は40%であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られた共重合体についてGPC分析を行った所、 $M_n = 91,000$ の単分散ポリマーであり、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定した所、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が50%、St繰り返し単位モル数の比率が33%、HEA繰り返し単位モル数の比率が17%であるポリ（HEA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-HEA）の構造を有するブロック・グラフト共重合体（以下、BL-1と略す）であった。

得られたBL-1をTHFに溶解し、テフロン（登録商標）板上に流延し、室温で24時間放置後、60℃で5時間、更に100℃で10時間減圧乾燥して薄

膜を得た（膜厚  $100\text{ }\mu\text{m}$ ）。得られた薄膜の内部構造を透過型電子顕微鏡で観察を行った結果、内部構造はネットワーク構造であることがわかった。（図1を参照）

## （2）高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、BL-1：2gと、架橋剤としてトリレン-2,4-ジイソシアネート（以下、TDIと略す）0.04gとをTHF 20gに溶解させ、さらにLiClO<sub>4</sub>（以下、LiPCと略す）0.21gを加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

## （3）固体電解質膜作製、及び特性評価

アルゴン雰囲気下において、上記組成物をテフロン（登録商標）板上に流延し、室温で24時間放置後、60℃で5時間、更に100℃で10時間減圧乾燥して均一な固体電解質膜を得た（膜厚  $100\text{ }\mu\text{m}$ ）。アルゴン雰囲気下、この固体電解質膜を白金板にはさみ、周波数5～10MHzのインピーダンスアナライザー（Solartron-1260型）を用いて複素インピーダンス解析によりイオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23℃で  $7 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$  であった。

また、高分子固体電解質用樹脂組成物の調製において、LiPCを未配合とする他は同様の操作で組成物を調製し、得られた組成物を前記固体電解質膜の作製と同様の操作で成膜し、得られた架橋フィルムについて動的粘弾性を測定、又、その内部構造を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察を行った。その結果、弾性率は23℃で8MPaであり、又、内部構造はネットワーク型マイクロ相分離構造であることがわかった。（図2を参照）

## 実施例8

実施例7で得られたブロック・グラフト共重合体BL-1について、架橋剤を配合せずに実施例7と同様にして高分子固体電解質用樹脂組成物を調製し、実施例7と同様の操作で固体電解質膜を作製し、イオン伝導度、弾性率を測定すると共に、TEMによる内部構造の観察を行った。その結果、イオン伝導度は、23℃で  $2 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$  であった。また、内部構造は、ネットワーク型のマイクロ相分離構造を有していた。



## 実施例 9

## (1) C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン 54 g にジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム 0.05 ミリモル、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマー PME-400、式（XI）において、 $R_1=R_2=R_4$ =水素原子、 $R_3=R_5$ =メチル基、 $m=9$ 、以下 PME-400 と略す）50 ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.2 ミリモル、2,2-ジクロロアセトフェノン 0.1 ミリモルを加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して 30 時間経過後、反応系の温度を 0℃に冷却して重合反応を停止させた。反応液の GPC 分析の結果、PME-400 の重合転化率は 60% であった。次いで、重合液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、トルエンを減圧下に除去してポリ PME-400（以下、p-PME-2 と略す）を得た。得られた p-PME-2 の GPC 分析を行った所、 $M_n=140,000$  の単分散ポリマーであった。

アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン 40 g に CPS 0.02 ミリモル、p-PME-2 : 0.1 ミリモル、St 29 ミリモル、n-オクタン 5 ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.2 ミリモルを加え、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。重合反応を開始して 30 時間経過後に反応系の温度を 0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC 分析の結果、St の重合転化率は 50% であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られたポリ（St-b-PME-400-b-St）（以下、p-SbP-2 と略す）について GPC 分析を行った所、 $M_n=155,000$  の単分散ポリマーであった。

ついで、予め脱気処理を行ったトルエン 40 g に CPS 0.02 ミリモル、p-SbP-2 : 0.1 ミリモル、HEA 13 ミリモル、n-オクタン 5 ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.2 ミリモルを加え、攪拌下、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから 20 時間後に反応系の温度を 0℃に冷却して共重合反応を停止させた。反応液の GC 分析

の結果、HEAの重合転化率は33%であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 160,000$ であり、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定した所、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-400繰り返し単位モル数の比率が60%、St繰り返し単位モル数の比率が32%、HEA繰り返し単位モル数の比率が8%であるポリ(HEA-b-St-b-PME-400-b-St-b-HEA)の構造を有するブロック・グラフト共重合体(以下、BL-2と略す)であった。

### (2) 高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、BL-2:2gと、架橋剤としてTDIO.04gとをTHF20g溶解させ、さらにLiPCO.18gを加えて均一溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

### (3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

上記組成物を、実施例7と同様にして固体電解質膜を作製(膜厚 $100\mu\text{m}$ )、イオン伝導度、弾性率を測定すると共に、TEMによる内部構造の観察を行った。

その結果、イオン伝導度は $23^\circ\text{C}$ で $3.5 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 、弾性率は $10\text{MPa}$ であり、又、内部構造は実施例7同様のミクロ相分離構造を有することがわかった。

## 実施例10

### (1) C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン47gに、CPS0.04ミリモル、実施例7で得られたp-SbP-1:0.2ミリモル、予めメタクリル酸(以下、MAと略す)をトリメチルシリルクロライドによりシリル化して調製・精製されたトリメチルシリルメタクリレート(以下、MA-TMSと略す)15ミリモル、n-オクタン5ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.4ミリモルを加え、攪拌下、 $80^\circ\text{C}$ に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから30時間後に反応系の温度を $0^\circ\text{C}$ に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、MA-TMSの重合転化率は45%であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られたポリ(MA-TMS-b-St-b-PME-1000-b-St-b-MA-

TMS) (以下、p-SbP-3と略す) についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 93,000$ の単分散ポリマーであった。このp-SbP-3をTHFに溶解して10%溶液とし、室温下、N/2塩酸を加えて弱酸性下でMA-TMS繰り返し単位の脱シリル化反応を行った。脱シリル化後の反応液に酢酸エチル及び水を加えて分液、更に水のみで下層(水層)が中性となるまで分液精製を行い、終了後、上層(有機層)から減圧下に揮発分を除去してポリマーを得た。このポリマーについて、GPC分析を行ったところ、 $M_n = 90,000$ の単分散ポリマーであり、また、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定した所、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が51%、St繰り返し単位モル数の比率が33%、MA繰り返し単位モル数の比率が16%であるポリ(MA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-MA)の構造を有するブロック・グラフト共重合体(以下、BL-3と略す)であった。

## (2) 高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、BL-3: 2gと、架橋剤として分子無いに3個のエポキシ基を有するグリシジルアミン型エポキシ樹脂(商品名エポトートYH-434、エポキシ当量120、東都化成(株)製) 0.05gとをTHF 20mlに溶解させ、さらに、LiPCO. 21gを加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用樹脂組成物を調製した。

## (3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

上記組成物を、成膜条件を、室温で24時間放置後、80℃で5時間、更に130℃で5時間減圧乾燥する以外は実施例7と同様にして固体電解質膜を作製(膜厚100 $\mu\text{m}$ )、イオン伝導度、弾性率を測定すると共に、TEMによる内部構造の観察を行った。

その結果、イオン伝導度は23℃で $4 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 、弾性率は5MPaであり、また、内部構造は実施例7と同様のミクロ相分離構造を有することがわかった。

## 実施例11

### (1) C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン70gに、CPS

0.02ミリモル、実施例1で得られたp-SbP-1:0.1ミリモル、m-tertブトキシスチレン（以下、MTBSTと略す）13ミリモル、ジ-n-ブチルアミンミリモル、n-オクタン5ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.2ミリモルを加えて、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから30時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、MTBSTの重合転化率は50%であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られたポリ(MTBST-b-St-b-PME-1000-b-St-b-MTBST)（以下、p-SbP-4と略す）についてGPC分析を行った所、 $M_n=167,000$ の単分散ポリマーであった。このp-SbP-4をトルエン・エタノール混合溶媒（重量比1:1）に溶解して10%溶液とし、濃硫酸1.2ミリモルを加え、65℃で3時間、脱保護反応を行った。ついで、反応液の温度を室温として酸吸着剤（昭和化学工業（株）製、カープレックス#1120）1gを加えて10分間攪拌後、濾過、濾液から減圧精製により揮発分を除去して半固形状のポリマーを得た。このポリマーについて $^{13}\text{C}$ NMRを測定した所、76ppm付近のm-tertブトキシ基の三級炭素由来のシグナルが消失している所から脱保護反応が完結してm-ヒドロキシスチレン（以下、MHSと略す）骨格となった事が確認された。得られたポリマーのGPC分析を行った所、 $M_n=162,800$ の単分散ポリマーであり、また、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定した所、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が58%、St繰り返し単位モル数の比率が29%、MHS繰り返し単位モル数の比率が13%であるポリ(MHS-b-St-b-PME-1000-b-St-b-MHS)の構造を有するブロック・グラフト共重合体（以下、BL-4と略す）であった。

## （2）高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、BL-4:2gと、架橋剤としてグリシジルアミン型エポキシ樹脂YH434（前記）0.1gとをTHF20gに溶解させ、さらに、LiPC0.17gを加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用樹脂組成物を調製した。

### (3) 固体電解質膜調製、及び特性評価

上記組成物を、実施例9と同様にして固体電解質膜を作製（膜厚 $100\mu\text{m}$ ）、イオン伝導度、弾性率を測定すると共に、TEMによる内部構造の観察を行った。

その結果、イオン伝導度は $23^{\circ}\text{C}$ で $1\times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 、弾性率は $6\text{MPa}$ であり、内部構造は実施例7と同様のミクロ相分離構造を有することがわかった。

#### 実施例12

##### (1) C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン $300\text{g}$ に、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム $0.48\text{g}$ （ $0.5\text{mmol}$ ）、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーPME-550、式（XI）において、 $R_1=R_2=R_4=\text{水素原子}$ 、 $R_3=R_5=\text{メチル基}$ 、 $m=13$ 、以下PME-550と略す） $125\text{g}$ （ $186\text{mmol}$ ）を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン $0.26\text{g}$ （ $2\text{mmol}$ ）、2,2-ジクロロアセトフェノン $0.19\text{g}$ （ $1\text{mmol}$ ）を加え、攪拌下、 $80^{\circ}\text{C}$ に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して29時間経過後、反応系の温度を $0^{\circ}\text{C}$ に冷却して重合反応を停止させた。PME-550の重合収率は $73\%$ であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下に揮発分を除去して $60^{\circ}\text{C}$ で5時間減圧乾燥してポリPME-550を得た。得られたポリPME-550のGPC分析を行ったところ、 $M_n=220,000$ の単分散ポリマーであった。

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン $200\text{g}$ に、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム $0.16\text{g}$ （ $0.2\text{mmol}$ ）、ポリPME-550 $40\text{g}$ （ $0.4\text{mmol}$ ）、スチレン $10\text{g}$ （ $96\text{mmol}$ ）、ジ-n-ブチルアミン $0.1\text{g}$ （ $0.8\text{mmol}$ ）を加えて均一に混合後、攪拌下、 $100^{\circ}\text{C}$ に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから36時間後に反応系の温度を $0^{\circ}\text{C}$ に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は $18\%$ であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、 $60^{\circ}\text{C}$ で5時間減圧乾燥して得られたポリ（St-b-PME-550-b-St）についてGPC分

析を行ったところ、 $M_n = 230,000$ の単分散ポリマーであった。

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン64gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム0.06g（0.07mmol）、ポリ（St-b-PME-550-b-St）14.5g（0.14mmol）、HEA1.5g（3.2mmol）、ジ-n-ブチルアミン0.04g（0.3mmol）を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから50時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は42%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 240,000$ の単分散ポリマーであり、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定したところ、共重合体中の繰返し単位総モル数に対するPME-550繰返し単位モル数の比率が92%、St繰返し単位モル数の比率が4%、HEA繰返し単位モル数の比率が4%であるポリ（HEA-b-St-b-PME-550-b-St-b-HEA）の構造を有する共重合体であった。

## （2）高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2,4-ジイソシアネートの10重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合体0.4g、テトラヒドロフラン1.6gの溶液と、表1に示す量のトリレン-2,4-ジイソシアネート溶液をアセトン2gに溶解させ、得られた溶液に $\text{LiClO}_4$ を0.022g加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

## （3）固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例7と同様にして、表1に示す量の電解質塩を添加して固体電解質膜を作製（膜厚100 $\mu\text{m}$ ）し、30℃におけるイオン伝導度（ $\text{S}/\text{cm}$ ）を測定した。また、イオン伝導度の温度特性を測定し、 $\log \sigma_d - 1/T$ プロットからアレニウス法により、式  $\sigma_d \propto e^{-\Delta E/RT}$  における活性化エネルギー $\Delta E$ （ $\text{kJ}/\text{degree} \cdot \text{mol}$ ）を算出した。膜特性の結果と併せて表1にまとめて示した。また、電解質塩を含まない架橋フィルムを作製し、23℃で動的粘弾性率（ $M$

P a) を測定した。その結果をまとめて表 1 に示す。また、この架橋フィルムについて、TEM で内部構造を観察したところ、ネットワーク型のマイクロ相分離構造を有していた。

### 実施例 13

#### (1) C-B-A-B-C 型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン 1400 g に、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 2.87 g (3 mmol)、PME-1000:601 g (540 mmol) を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 1.55 g (12 mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン 0.57 g (3 mmol) を加え、攪拌下、80℃ に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して 41 時間経過後、反応系の温度を 0℃ に冷却して重合反応を停止させた。PME-1000 の重合収率は 52% であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下に揮発分を除去して 60℃ で 5 時間減圧乾燥してポリ PME-1000 を得た。得られたポリ PME-1000 の GPC 分析を行ったところ、 $M_n = 20,000$  の単分散ポリマーであった。

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン 500 g に、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.37 g (0.47 mmol)、ポリ PME-1000:150 g (1.9 mmol)、スチレン 16.7 g (160 mmol)、ジ-n-ブチルアミン 0.48 g (3.8 mmol) を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃ に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから 112 時間後に反応系の温度を 0℃ に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は 52% であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃ で 5 時間減圧乾燥して得られたポリ (St-b-PME-1000-b-St) について GPC 分析を行ったところ、 $M_n = 210,000$  の単分散ポリマーであった。

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン 187 g に、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテ

ニウム0.21g (0.27mmol)、ポリ (St-b-PME-1000-b-St) 56g (0.67mmol)、HEA 6.2g (53mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.17g (1.3mmol)を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから23時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は55%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 220,000$ の単分散ポリマーであり、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が89%、St繰り返し単位モル数の比率が5%、HEA繰り返し単位モル数の比率が6%であるポリ (HEA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-HEA)の構造を有する共重合体であった。

## (2) 高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2,4-ジイソシアネートの10重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合体0.4g、テトラヒドロフラン1.6gの溶液と、表1に示す量のトリレン-2,4-ジイソシアネート溶液をアセトン2gに溶解させ、得られた溶液にLiClO<sub>4</sub>を0.023g加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

## (3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例7と同様にして、表1に示す量の電解質塩を添加して、固体電解質膜を作製 (膜厚100 $\mu\text{m}$ ) し、30℃におけるイオン伝導度 (S/cm) を測定した。また、実施例12と同様に活性化エネルギー $\Delta E$ を算出した。膜特性の結果と併せて表1にまとめて示した。

また、電解質塩を含まない架橋フィルムを作製し、23℃における動的粘弾性率 (MPa) を測定した。その結果をまとめて表1に示す。また、この架橋フィルムについて、TEMで内部構造を観察したところ、ネットワーク型のミクロ相分離構造を有していた。



表 1

|          | 架橋剤 (g) <sup>a</sup> | 膜質 <sup>b</sup> | 動的粘弾性率 | イオン伝導度               | $\Delta E$ |
|----------|----------------------|-----------------|--------|----------------------|------------|
| 実施例 12-1 | 0.03 (25 %)          | ○               | 3      | $1.2 \times 10^{-4}$ | 52.4       |
| 実施例 12-2 | 0.06 (50 %)          | ○               | 5      | $2.0 \times 10^{-4}$ | 68.4       |
| 実施例 12-3 | 0.00 (0 %)           | △               | 2      | $1.0 \times 10^{-4}$ | 56.4       |
| 実施例 13-1 | 0.045 (25 %)         | ○               | 5      | $1.5 \times 10^{-4}$ | 50.4       |
| 実施例 13-2 | 0.090 (50 %)         | ○               | 7      | $1.7 \times 10^{-4}$ | 54.1       |
| 実施例 13-3 | 0.00 (0 %)           | △               | 3      | $1.3 \times 10^{-4}$ | 48.4       |

a : 括弧内の数値は、H E A 繰り返し単位モル数に対するモル比率を表す。

b : ○は硬い、△はやや柔らかい状態を示す。

#### 実施例 1 4

##### (1) 固体電解質電池の作成

LiCoO<sub>2</sub>粉末 (日本化学工業製 セルシードC-10、粒径10~15 μm) 340mgとケッチェンブラック (KB:ケッチェンブラックインターナショナル製) 40mgを秤取り乳鉢で良く混合した。これに12重量%のポリフッ化ビニリデン (PVdF:アルドリッチ製 分子量534,000) N-メチルピロリドン (NMP) 溶液170mgを加えスパチュラで良く混合し、80mm×200mm×50 μm厚のアルミ箔集電体上に幅40mm、間隙50 μmのドクターブレードで塗布し、100℃、24時間真空乾燥し、20Mpa/cm<sup>2</sup>でプレスして正極層を作成した。(正極厚み:32 μm、含有量:LiCoO<sub>2</sub> 5mg/cm<sup>2</sup>)

次に、該正極に上記実施例12-2で調製した高分子固体電解質用組成物1mlをキャストして、窒素雰囲気下80℃で2時間、更に真空下80℃で1時間アニールしてミクロ相分離構造を形成させた後、120℃で5時間真空乾燥して約40 μm厚の固体電解質膜を正極上に形成した。作成した固体電解質膜付き正極にLi金属シート (フルウチ化学製、2000 μm厚) を張付け、さらにその上に銅板を配置して2016型コインセルを組立た。

##### (2) 充放電試験

2016型コインセルを用いて、下記に示す条件で充放電試験を行ない、初期の放電容量、放電電圧、充放電効率、各サイクル後の放電容量、電圧効率を測定

した。また、1、5、10、20の各サイクルの充放電における放電容量と電圧の関係を図3に示す。

#### <充放電試験条件>

電圧範囲：3.0～4.5V、電流値：0.1C、室温、20サイクル

以上の充放電試験から、初期放電容量：81mAh/g、充電電圧4.5V、放電電圧3.78V、充放電効率：90%、20サイクル後の放電容量：71mAh/g、放電電圧：3.70V、充放電効率：87%の固体電解質電池が得られることがわかった。

#### 実施例15

##### (1) C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン300gに、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.96g(1mmol)、PME-1000:100g(90mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.52g(4mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン0.19g(1mmol)を加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して64時間経過後、反応系の温度を0℃に冷却して重合反応を停止させた。PME-1000の重合収率は66%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下に揮発分を除去して60℃で5時間減圧乾燥してポリPME-1000を得た。得られたポリPME-1000のGPC分析を行ったところ、 $M_n=190,000$ の単分散ポリマーであった。

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン108gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.1g(0.12mmol)、ポリPME-1000:30g(0.16mmol)、スチレン16.2g(155mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.16g(1.2mmol)を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから45時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は35%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5

時間減圧乾燥して得られたポリ (St-b-PME-1000-b-St) についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=230,000$ の単分散ポリマーであった。

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン70gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.08g(0.1mmol)、ポリ(St-b-PME-1000-b-St)20g(0.1mmol)、HEA3.5g(30mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.1g(0.8mmol)を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから19時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は55%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=250,000$ の単分散ポリマーであり、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が76%、St繰り返し単位モル数の比率が15%、HEA繰り返し単位モル数の比率が9%であるポリ(HEA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-HEA)の構造を有する共重合体であった。

## (2) 高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2,4-ジイソシアネートの10重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合体0.4g、テトラヒドロフラン1.6gの溶液と、表2に示す量のトリレン-2,4-ジイソシアネート溶液をアセトン2gに溶解させ、得られた溶液に $\text{LiClO}_4$ を0.033g加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

## (3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例7と同様にして固体電解質膜を作製(膜厚100 $\mu\text{m}$ )し、30℃におけるイオン伝導度( $\text{S}/\text{cm}$ )を測定した。また、実施例12と同様に活性化エネルギー $\Delta E$ を算出した。膜特性の結果と併せて表2にまとめて示した。

## 実施例16

### (1) C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン300gに、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.96g(1mmol)、PME-1000:100g(90mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.52g(4mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン0.19g(1mmol)を加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して64時間経過後、反応系の温度を0℃に冷却して重合反応を停止させた。PME-1000の重合収率は66%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下で揮発分を除去して60℃で5時間減圧乾燥してポリPME-1000を得た。得られたポリPME-1000のGPC分析を行ったところ、 $M_n=190,000$ の単分散ポリマーであった。

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン89gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.1g(0.12mmol)、ポリPME-1000:30g(0.16mmol)、スチレン8.0g(77mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.15g(1.2mmol)を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから29時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は32%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られたポリ(S t-b-PME-1000-b-S t)についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=210,000$ の単分散ポリマーであった。

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン82gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.08g(0.1mmol)、ポリ(S t-b-PME-1000-b-S t)20g(0.1mmol)、HEA7.4g(64mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.1g(0.8mmol)を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから19時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重

合転化率は42%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 240,000$ の単分散ポリマーであり、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が80%、St繰り返し単位モル数の比率が7%、HEA繰り返し単位モル数の比率が13%であるポリ(HEA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-HEA)の構造を有する共重合体であった。

### (2) 高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2,4-ジイソシアネートの10重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合体0.4g、テトラヒドロフラン1.6gの溶液と、表2に示す量のトリレン-2,4-ジイソシアネート溶液をアセトン2gに溶解させ、得られた溶液にLiClO<sub>4</sub>を0.035g加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

### (3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例7と同様にして固体電解質膜を作製(膜厚100 $\mu\text{m}$ )し、30℃におけるイオン伝導度( $\text{S}/\text{cm}$ )を測定した。また、実施例12と同様に活性化エネルギー $\Delta E$ を算出した。膜特性の結果と併せて表2にまとめて示した。

## 実施例17

### (1) C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン146gに、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.24g(0.25mmol)、PME-550:63g(93mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.13g(1mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン0.1g(0.5mmol)を加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して28時間経過後、反応系の温度を0℃に冷却して重合反応を停止させた。PME-550の重合収率は72%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下に揮発分を除去して60℃で5時間減圧乾燥してポリPME-550を得た。

得られたポリPME-550のGPC分析を行ったところ、 $M_n = 160,000$ の単分散ポリマーであった。

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン58gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム0.04g（0.05mmol）、ポリPME-550：10g（0.06mmol）、スチレン4.4g（42mmol）、ジ-n-ブチルアミン0.03g（0.2mmol）を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから36時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は28%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られたポリ（St-b-PME-550-b-St）についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 180,000$ の単分散ポリマーであった。

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン46gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム0.035g（0.04mmol）、ポリ（St-b-PME-550-b-St）9.8g（0.054mmol）、HEA1.7g（14.6mmol）、ジ-n-ブチルアミン0.02g（0.17mmol）を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから18時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は40%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 190,000$ の単分散ポリマーであり、 $^{13}\text{C}$  NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-550繰り返し単位モル数の比率が83%、St繰り返し単位モル数の比率が10%、HEA繰り返し単位モル数の比率が7%であるポリ（HEA-b-St-b-PME-550-b-St-b-HEA）の構造を有する共重合体であった。

## （2）高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2,4-ジイソシアネートの10重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合

体 0.4 g、テトラヒドロフラン 1.6 g の溶液と、表 2 に示す量のトリレン-2, 4-ジイソシアネート溶液をアセトン 2 g に溶解させ、得られた溶液に LiClO<sub>4</sub> 0.034 g を加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

### (3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例 7 と同様にして固体電解質膜を作製（膜厚 100 μm）し、30℃におけるイオン伝導度（S/cm）を測定した。また、実施例 12 と同様に活性化エネルギー ΔE を算出した。膜特性の結果と併せて表 2 にまとめて示した。

### 実施例 18

#### (1) C-B-A-B-C 型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン 130 g に、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム 0.24 g（0.25 mmol）、PME-400 : 55.1 g（111 mmol）を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.13 g（1 mmol）、2, 2-ジクロロアセトフェノン 0.1 g（0.5 mmol）を加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して 28 時間経過後、反応系の温度を 0℃に冷却して重合反応を停止させた。PME-400 の重合収率は 66% であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下に揮発分を除去して 60℃で 5 時間減圧乾燥してポリ PME-400 を得た。得られたポリ PME-400 の GPC 分析を行ったところ、M<sub>n</sub> = 180,000 の単分散ポリマーであった。

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン 25.5 g に、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム 0.04 g（0.05 mmol）、ポリ PME-400 : 10 g（0.056 mmol）、スチレン 0.91 g（8.7 mmol）、ジ-n-ブチルアミン 0.026 g（0.2 mmol）を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから 72 時間後に反応系の温度を 0℃に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は 47% であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃

で5時間減圧乾燥して得られたポリ (St-b-PME-400-b-St) についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 190,000$ の単分散ポリマーであった。

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン44gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム0.04g (0.05mmol)、ポリ (St-b-PME-400-b-St) 9.45g (0.05mmol)、HEA1.6g (14mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.023g (0.18mmol)を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから15時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は44であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 200,000$ の単分散ポリマーであり、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-400繰り返し単位モル数の比率が89%、St繰り返し単位モル数の比率が4%、HEA繰り返し単位モル数の比率が7%であるポリ (HEA-b-St-b-PME-400-b-St-b-HEA)の構造を有する共重合体であった。

## (2) 高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2,4-ジイソシアネートの10重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合体0.4g。テトラヒドロフラン1.6gの溶液と、表2に示す量のトリレン-2,4-ジイソシアネート溶液をアセトン2gに溶解させ、得られた溶液に $\text{LiClO}_4$ を0.034gを加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

## (3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例7と同様にして固体電解質膜を作製 (膜厚 $100\mu\text{m}$ ) し、30℃におけるイオン伝導度 ( $\text{S}/\text{cm}$ ) を測定した。また、実施例12と同様に活性化エネルギー $\Delta E$ を算出した。膜特性の結果と併せて表2にまとめて示した。



表 2

|          | 架橋剤 (g) <sup>a</sup> | 膜質 <sup>b</sup> | イオン伝導度               | $\Delta E$ |
|----------|----------------------|-----------------|----------------------|------------|
| 実施例 15-1 | 0.0135 (50%)         | ○               | $1.2 \times 10^{-4}$ | 58.6       |
| 実施例 15-2 | 0.00 (0%)            | △               | $1.2 \times 10^{-4}$ | 59.7       |
| 実施例 16-1 | 0.0098 (25%)         | ○               | $1.4 \times 10^{-4}$ | 53.8       |
| 実施例 16-2 | 0.00 (0%)            | △               | $1.0 \times 10^{-4}$ | 54.9       |
| 実施例 17-1 | 0.005 (25%)          | △               | $1.1 \times 10^{-4}$ | 54.8       |
| 実施例 17-2 | 0.00 (0%)            | △               | $1.3 \times 10^{-4}$ | 51.3       |
| 実施例 18-1 | 0.0105 (50%)         | △               | $1.1 \times 10^{-4}$ | 55.3       |
| 実施例 18-2 | 0.00 (0%)            | △               | $1.6 \times 10^{-4}$ | 53.8       |

a : 括弧内の数値は、HEA繰り返し単位モル数に対するモル比率を表す。

b : ○は硬い、△はやや柔らかい状態を示す。

#### 実施例 1 9

##### (1) B-A-B型ブロックグラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン1400gにジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム2.9g(3mmol)、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPME-1000)600g(540mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン1.6g(12mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン1.1g(6mmol)を加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して41時間経過後に、重合反応系を0℃に冷却することにより重合反応を停止させた。重合率は52.0%であった。ついで重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマー等を除去した後、トルエンを減圧下に留去してポリ-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(P-PME1000-19と略す)を得た。得られたP-PME1000-19は、数平均分子量( $M_n$ )=23800のポリマーであった。

アルゴン雰囲気下において、トルエン375gに、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.5g(0.63mmol)、P-PME1000-19:100g(0.42mmol)、スチレン25g(240mmol)、を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.32g(2.5mmol)を加え、攪拌下、100℃に加温して重合反応を開始

させた。重合反応を開始して94時間経過後に、重合反応系を0℃に冷却することにより重合反応を停止させた。スチレンの重合率は43%であった。重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマーを除去した後、トルエンを減圧下に留去し、得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 264000$ の単分散ポリマーであり、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が90%、St繰り返し単位モル数の比率が10%であるポリ(S t-b-PME-1000-b-St)の構造を有する共重合体であった。

## (2) 電極の作成

(1)  $\text{LiCoO}_2$  粉末(日本化学工業製 セルシード C-10、粒径10~15  $\mu\text{m}$ ) 340mgとケッチェンブラック(KB:ケッチェンブラックインターナショナル製) 40mgを秤取り乳鉢で良く混合した。これにポリフッ化ビニリデン(PVdF:アルドリッチ製 分子量534,000)のN-メチルピロリドン(NMP) 12重量%溶液170mgを加えスパチュラで良く混合し、80mm×200mm×50  $\mu\text{m}$ 厚のアルミ箔集電体上に幅40mm、間隙50  $\mu\text{m}$ のドクターブレードで塗布し、100℃、24時間真空乾燥し、20Mpa/ $\text{cm}^2$ でプレスして正極層を作成した。正極厚みは32  $\mu\text{m}$ 、 $\text{LiCoO}_2$  5mg/ $\text{cm}^2$ の含有量であった。

上記調整したB-A-B型ブロックグラフトポリマー200mgをテトラヒドロフラン(THF:和光純薬特級試薬)に溶解し、20重量%濃度の溶液とした。この溶液に無水 $\text{LiClO}_4$ (和光純薬特級試薬) 0.02gを溶解し、アセトニトリル(AN:和光純薬製特級試薬)を加えて5重量%濃度のポリマー及び電解質塩を含む溶液を調整した。この溶液2gを先に調整した塗布面積50mm×50mm正極シート上にキャストし、窒素気流下の常圧下の室温下で溶媒を除去後、窒素気流下の60℃の常圧下で1時間加熱し、窒素気流下の80℃の常圧下で1時間加熱した。その後、80℃の真空下で1時間乾燥し、120℃の真空下で3時間乾燥してポリマー含有正極とした。

## (3) 固体電解質膜の作成

実施例16で調製したC-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の2

0重量% THF溶液1gにLiClO<sub>4</sub>:0.02gを溶解し、トリレン-2,4-ジイソシアナート(TDI:和光純薬製1級試薬)の10重量%溶液0.12gを加え、さらにアセトン(AN:和光純薬製特級試薬)を加えて10重量%濃度の溶液を調製した。該溶液1.5gを上記ポリマー含有正極上にキャストし、窒素気流下の常圧、室温で溶媒を除去後、窒素気流下、80℃で1時間加熱し、さらに真空下、80℃で1時間加熱してTDIによる架橋処理を行い、さらに真空下、120℃で4時間加熱して、約40μm厚の固体電解質膜をポリマー含有正極上に形成した。

#### (4) 充放電試験

固体電解質膜付き正極を18mmφにくり貫き、13mmφにくり貫いた金属Liシート(フルウチ化学製、250μm厚)を張付けて、2016型コインセルを組み立てて充放電試験を行った。試験条件を以下の通りであった。

##### <試験条件>

電圧範囲: 3.0~4.2V,

電流値: 0.1C (172μA)

温度: 60℃

充放電回数: 20サイクル

その結果をまとめて表3に示す。

#### 実施例20

##### (1) B-A-B型ブロックグラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン280gにジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.58g(0.6mmol)、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPME-550)120g(178mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.31g(2.4mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン0.23g(1.2mmol)を加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して29時間経過後に、重合反応系を0℃に冷却することにより重合反応を停止させた。重合率は82%であった。ついで重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマー等を除去した後、トルエンを減圧下に留去してポリ-

メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (P-PME 550-20 と略す) を得た。得られた P-PME 550-20 は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 135800 のポリマーであった。

アルゴン雰囲気下において、トルエン 468 g に、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルピス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.24 g (0.3 mmol)、P-PME 550-20 : 99.5 g (1.0 mmol)、スチレン 17.6 g (169 mmol) を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.26 g (2.0 mmol) を加え、攪拌下、100℃に加熱して重合反応を開始させた。重合反応を開始して44時間経過後に、重合反応系を0℃に冷却することにより重合反応を停止させた。スチレンの重合率は34%であった。重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマーを除去した後、トルエンを減圧下に留去し、得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n$  = 144000 の単分散ポリマーであり、 $^{13}\text{C}$  NMR を測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対する PME-550 繰り返し単位モル数の比率が94%、St 繰り返し単位モル数の比率が6%であるポリ (St-b-PME-550-b-St) の構造を有する共重合体であった。

(2) 上記得られた共重合体を用いる以外、実施例19と同様に高分子固体電解質電池を作成し、同様に充放電試験を行った。その結果をまとめて表3に示す。

## 実施例 21

### (1) B-A-B型ブロックグラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン 225 g にジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.24 g (0.25 mmol)、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (日本油脂 (株) 製、ブレンマー PME-1000) 37.5 g (33.7 mmol)、及びメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (日本油脂 (株) 製、ブレンマー PME-400) 37.5 g (75.5 mmol) を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.13 g (1 mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン 0.095 g (0.5 mmol) を加え、攪拌下、80℃に加熱して重合反応を開始させた。重合反応を開始して69時間経過後に、重合反応系を0℃に冷却することにより重合反応を

停止させた。重合率は65%であった。ついで重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマー等を除去した後、トルエンを減圧下に留去してポリ－メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（P－PME1000/400－21と略す）を得た。得られたP－PME1000/400－21は、数平均分子量（ $M_n$ ）＝120000のポリマーであり、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、1.45であった。

アルゴン雰囲気下において、トルエン123gに、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム0.1g（0.12mmol）、P－PME1000/400－21：24.6g（0.21mmol）、スチレン6.2g（59mmol）を加えて均一に混合後、ジ－n－ブチルアミン0.06g（2.0mmol）を加え、攪拌下、100℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して20時間経過後に、重合反応系を0℃に冷却することにより重合反応を停止させた。スチレンの重合率は28%であった。重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマーを除去した後、トルエンを減圧下に留去し、得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n$ ＝129000の単分散ポリマーであり、 $^{13}\text{C}$ NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME－1000及びPME－400の合計の繰り返し単位モル数の比率が93%、St繰り返し単位モル数の比率が7%であるポリ（St－b－PME－1000/400－b－St）の構造を有する共重合体であった。

（2）上記得られた共重合体を用いる以外、実施例19と同様に高分子固体電解質電池を作成し、同様に充放電試験を行った。その結果をまとめて表3に示す。

表3

| 実施例   | 初期              |                   |                  | 20サイクル後         |                   |                  |
|-------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|
|       | 放電容量<br>(mAh/g) | 平均放電電<br>圧<br>(V) | 充放電効<br>率<br>(%) | 放電容量<br>(mAh/g) | 平均放電<br>電圧<br>(V) | 充放電効<br>率<br>(%) |
| 実施例19 | 107             | 3.84              | 98               | 100             | 3.81              | 94               |
| 実施例20 | 113             | 3.88              | 98               | 110             | 3.84              | 97               |
| 実施例21 | 120             | 3.90              | 98               | 115             | 3.88              | 97               |

以上の充放電試験から、正極に架橋しない同質のポリマーを含有させることで

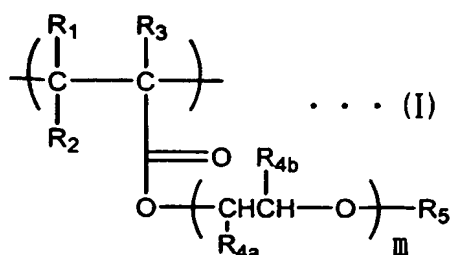
活物質と高分子固体電解質の接触が改善され、固体電解質電池でも実用的な電池容量が得られることがわかった。また、2種以上の鎖長の異なるポリアルキレングリコール鎖を有するポリマーを正極に含有させることにより、より好ましい結果を得ることができた。

産業上の利用の可能性：

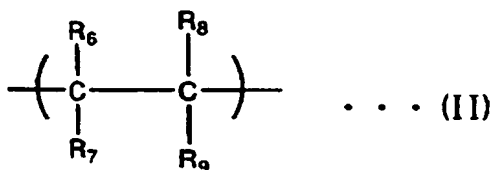
本発明の高分子固体電解質用組成物、また該組成物から誘導することができる高分子用固体電解質は、熱的特性、物理的特性及びイオン伝導性に優れており、これら組成物又は電解質は、電池等の電気化学用デバイスの材料として有用であり、産業上の利用価値は高い。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 式 (I)



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>は結合して環を形成してもよく、R<sub>4a</sub>及びR<sub>4b</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>5</sub>は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、mは1～100のいずれかの整数を表し、mが2以上の場合、R<sub>4a</sub>同士、R<sub>4b</sub>同士は、同一又は相異なってもよい。)で表される繰り返し単位、及び式 (I I)



(式中、R<sub>6</sub>及びR<sub>8</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、またはC 1～C 10炭化水素基を表し、R<sub>6</sub>とR<sub>8</sub>は、結合して環を形成してもよく、R<sub>7</sub>は、水素原子、C 1～C 10炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基または、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、R<sub>9</sub>は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。)で表される繰り返し単位を有する共重合体、並びに電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質用組成物。

2. さらに、架橋剤を含むことを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質用組成物。

3. 架橋剤を、式 (I I) で表される繰り返し単位1モルに対して、0.01～

2モルの範囲で含むことを特徴とする請求項1または2に記載の高分子固体電解質用組成物。

4. 架橋剤を、式(I I)で表される繰り返し単位1モルに対して、0.1～1モルの範囲で含むことを特徴とする請求項1または2に記載の高分子固体電解質用組成物。

5. 式(I)及び式(I I)で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式(I)で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

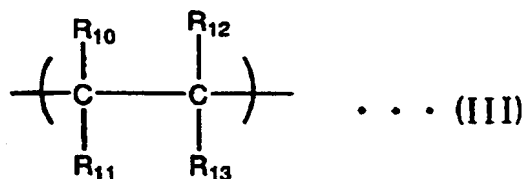
6. 式(I)及び式(I I)で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式(I I)で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

7. 式(I)で表されるくり返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、5～99%の範囲であり、式(I I)で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1～95%の範囲であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

8. 式(I)で表される繰り返し単位と式(I I)で表される繰り返し単位が、ブロックで結合していることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

9. 式(I)及び式(I I)で表される繰り返し単位を有する共重合体が、さらに、重合性不飽和単量体から誘導される式(I)及び式(I I)と異なる繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

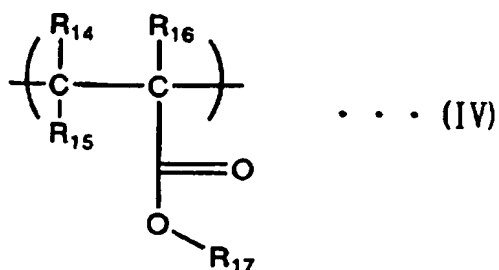
10. 重合性不飽和単量体から誘導される式(I)及び式(I I)と異なる繰り返し単位が、式(I I I)



(式中、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{12}$  は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水



素基を表し、 $R_{13}$ は、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。)、及び式 (I V)



(式中、 $R_{14} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 $R_{14}$ と $R_{16}$ は、結合して環を形成してもよく、 $R_{17}$ は、C1～C12アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、またはヘテロ環基を表す。)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位であることを特徴とする請求項9に記載の高分子固体電解質用組成物。

11. 重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰り返し単位を、5モル以上含むことを特徴とする請求項9または10に記載の高分子固体電解質用組成物。

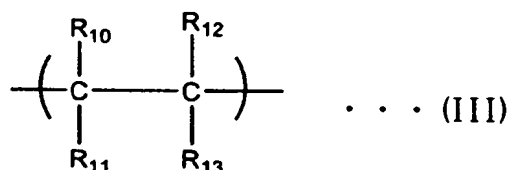
12. 式 (I) で表される繰り返し単位、式 (II) で表される繰り返し単位、並びに重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰り返し単位が、ブロックで結合していることを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

13. 式 (I) で表されるくり返し単位と重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰り返し単位の合計モル数が、共重体中の総繰り返し単位モル数に対して、5～99%の範囲であり、式 (II) で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1～95%の範囲であることを特徴とする請求項9～12のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

14. 共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式 (I) で表される繰り返し単位のモル数が9.9～80%の範囲であり、式 (II) で表される繰り返し単位のモル数が0.1～50%の範囲であり、重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰り返し単位のモル数が19.9～90%で

あることを特徴とする請求項 9 ～ 13 のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

15. 式 (I) 及び式 (II) で表される繰り返し単位を有する共重合体が、式 (I) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 A、式 (II) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 B1 及び該ブロック鎖 B1 と同一又は相異なっているてもよい式 (II) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 B2、並びに、式 (III)

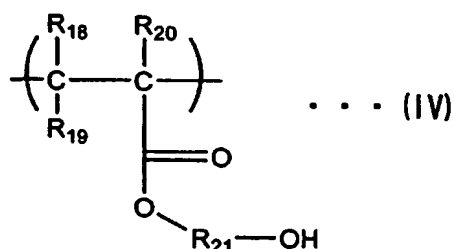


(式中、 $R_{10} \sim R_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は C1 ～ C10 炭化水素基を表し、 $R_{13}$ は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 C1 及び該ブロック鎖 C1 と同一又は相異なっているてもよい式 (III) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 C2 が、B1、C1、A、C2、B2 の順の配置を有する共重合体であることを特徴とする請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

16. B1、C1、A、C2、B2 の順の配置が、B1-C1-A-C2-B2 の結合した配列であることを特徴とする請求項 15 に記載の高分子固体電解質用組成物。

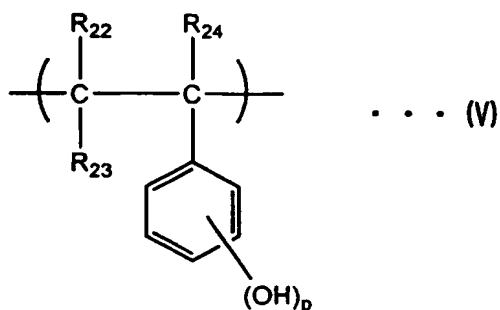
17. 式 (I) 及び式 (II) で表される繰り返し単位を含む共重合体の数平均分子量が、5,000 ～ 1,000,000 の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 16 のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

18. 式 (II) で表される繰り返し単位が、式 (IV)

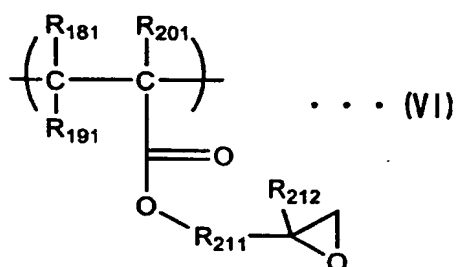


(式中、 $R_{18} \sim R_{20}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は C1 ～ C10 炭化水素

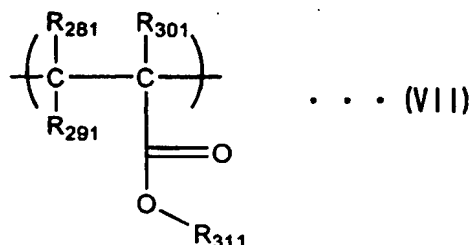
基を表し、 $R_{18}$ と $R_{20}$ は結合して環を形成してもよく、 $R_{21}$ はC 1～C 6アルキレン基、C 6～C 10の2価芳香族炭化水素基、C 3～C 10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。) で表される繰り返し単位、式(V)



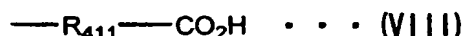
(式中、 $R_{22} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 $p$ は1～3のいずれかの整数を表す。) で表される繰り返し単位、式(VI)



(式中、 $R_{181}$ 、 $R_{191}$ 及び $R_{201}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 $R_{181}$ と $R_{201}$ は結合して環を形成してもよく、 $R_{211}$ はC 1～C 6アルキレン基、C 6～C 10の2価芳香族炭化水素基、C 3～C 10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表し、 $R_{212}$ は、水素原子又はC 1～C 4アルキル基を表す。) で表される繰り返し単位、又は式(VII)



(式中、 $\text{R}_{281}$ 、 $\text{R}_{291}$ 及び $\text{R}_{301}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は $\text{C}1 \sim \text{C}10$ 炭化水素基を表し、 $\text{R}_{281}$ と $\text{R}_{301}$ は結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{311}$ は水素原子又は式(VIII))



(式中、 $\text{R}_{411}$ は、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキレン基、 $\text{C}6 \sim \text{C}10$ の2価芳香族炭化水素基、 $\text{C}3 \sim \text{C}10$ の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される官能基を表す。)で表される繰り返単位であることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

19. 共重合体が、ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

20. 架橋剤が、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物、又は分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする請求項2～19のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

21. 式(I)で表される繰り返し単位が、エポキシ基を有する(メタ)アクリル酸誘導体から誘導される繰り返し単位であり、架橋剤がエポキシ硬化剤であることを特徴とする請求項2～19のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

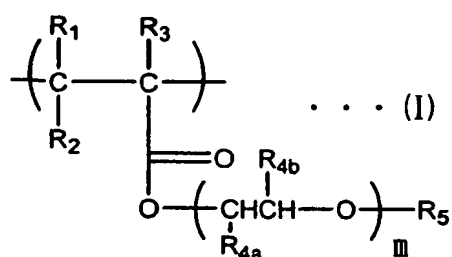
22. 式(I)で表される繰り返し単位中、 $\text{R}_9$ が、カルボキシル基を有する有機基であり、架橋剤が分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする請求項2～19のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

23. 電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、及びプロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～22のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

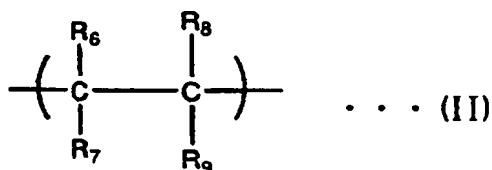
24. 電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする請求項1～23のいずれ

かに記載の高分子固体電解質用組成物。

## 25. 式 (I)

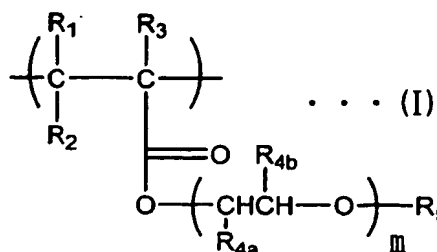


(式中、 $R_1 \sim R_3$  は、それぞれ独立して、水素原子又は C 1 ～ C 10 炭化水素基を表し、 $R_1$  と  $R_3$  は結合して環を形成してもよく、 $R_{4a}$  及び  $R_{4b}$  は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $R_5$  は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 $m$  は 1 ～ 100 のいずれかの整数を表し、 $m$  が 2 以上の場合、 $R_{4a}$  同士、 $R_{4b}$  同士は、同一又は相異なってもよい。) で表される繰り返し単位、及び式 (I I)

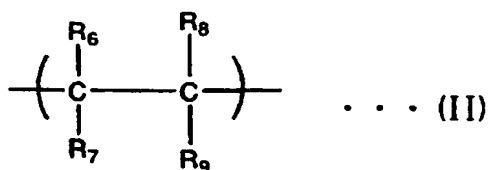


(式中、 $R_6$  及び  $R_8$  は、それぞれ独立して、水素原子、または C 1 ～ C 10 炭化水素基を表し、 $R_6$  と  $R_8$  は、結合して環を形成してもよく、 $R_7$  は、水素原子、C 1 ～ C 10 炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基または、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する有機基を表し、 $R_9$  は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有する共重合体、並びに電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質。

## 26. 式 (I)



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  は、それぞれ独立して、水素原子又は  $\text{C}1 \sim 10$  炭化水素基を表し、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_3$  は結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{4a}$  及び  $\text{R}_{4b}$  は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_5$  は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 $m$  は  $1 \sim 100$  のいずれかの整数を表し、 $m$  が  $2$  以上の場合、 $\text{R}_{4a}$  同士、 $\text{R}_{4b}$  同士は、同一又は相異なっているいてもよい。) で表される繰り返し単位、及び式 (I I)



(式中、 $\text{R}_6$  及び  $\text{R}_8$  は、それぞれ独立して、水素原子、または  $\text{C}1 \sim \text{C}10$  炭化水素基を表し、 $\text{R}_6$  と  $\text{R}_8$  は、結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_7$  は、水素原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}10$  炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基または、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも  $1$  種の官能基を有する有機基を表し、 $\text{R}_9$  は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも  $1$  種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有する共重合体と架橋剤との反応により得られた架橋高分子並びに電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質。

27. 架橋剤を、式 (I I) で表される繰り返し単位  $1$  モルに対して、 $0.01 \sim 2$  モルの範囲で用いることを特徴とする請求項 26 に記載の高分子固体電解質。

28. 架橋剤を、式 (I I) で表される繰り返し単位  $1$  モルに対して、 $0.1 \sim 1$  モルの範囲で用いることを特徴とする請求項 26 に記載の高分子固体電解質。

29. 式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式(I)で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする請求項25～28のいずれかに記載の高分子固体電解質。

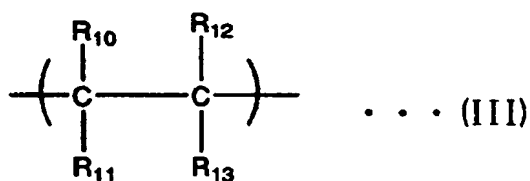
30. 式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式(II)で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする請求項25～29のいずれかに記載の高分子固体電解質。

31. 式(I)で表されるくり返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、5～99%の範囲であり、式(II)で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1～95%の範囲であることを特徴とする請求項25～30のいずれかに記載の高分子固体電解質。

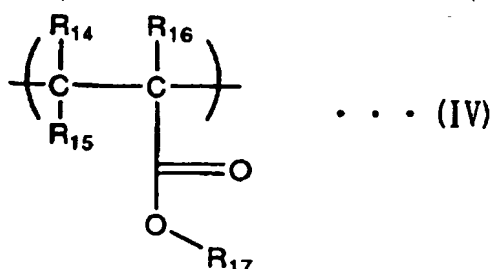
32. 式(I)で表される繰り返し単位と式(II)で表される繰り返し単位が、ブロックで結合していることを特徴とする請求項25～31のいずれかに記載の高分子固体電解質。

33. 式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位を有する共重合体が、さらに、重合性不飽和単量体から誘導される式(I)及び式(II)と異なる繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項25～32のいずれかに記載の高分子固体電解質。

34. 重合性不飽和単量体から誘導される式(I)及び式(II)と異なる繰り返し単位が、式(III)



(式中、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 $\text{R}_{13}$ は、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。)、及び式(V)



(式中、 $\text{R}_{14} \sim \text{R}_{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、または C 1 ～ 1 0 炭化水素基を表し、 $\text{R}_{14}$  と  $\text{R}_{16}$  は、結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{17}$  は、C 1 ～ 1 2 アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、またはヘテロ環基を表す。) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位であることを特徴とする請求項 3 3 に記載の高分子固体電解質。

3 5. 重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (I I) と異なる繰り返し単位を、5 モル以上含むことを特徴とする請求項 3 3 または 3 4 に記載の高分子固体電解質。

3 6. 式 (I) で表される繰り返し単位、式 (I I) で表される繰り返し単位、並びに重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (I I) と異なる繰り返し単位が、ブロックで結合していることを特徴とする請求項 3 3 ～ 3 5 のいずれかに記載の高分子固体電解質。

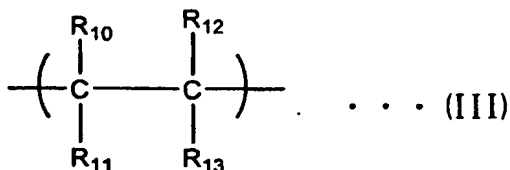
3 7. 式 (I) で表されるくり返し単位と重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (I I) と異なる繰り返し単位の合計モル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、5 ～ 9 9 % の範囲であり、式 (I I) で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1 ～ 9 5 % の範囲であることを特徴とする請求項 3 3 ～ 3 6 のいずれかに記載の高分子固体電解質。

3 8. 共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式 (I) で表される繰り返し単位のモル数が 9 . 9 ～ 8 0 % の範囲であり、式 (I I) で表される繰り返し単位のモル数が 0 . 1 ～ 5 0 % の範囲であり、重合性不飽和単量体から誘導される式 (I) 及び式 (I I) と異なる繰り返し単位のモル数が 1 9 . 9 ～ 9 0 % であることを特徴とする請求項 3 3 ～ 3 7 のいずれかに記載の高分子固体電解質。

3 9. 式 (I) 及び式 (I I) で表される繰り返し単位を有する共重合体が、式



(I) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式 (I I) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 1 及び該ブロック鎖B 1 と同一又は相異なっているてもよい式 (I I) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 2、並びに、式 (I I I)

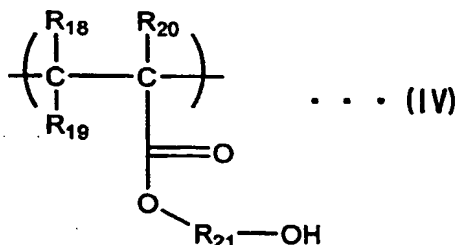


(式中、 $R_{10} \sim R_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1 ～C 1 0 炭化水素基を表し、 $R_{13}$ は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 1 及び該ブロック鎖C 1 と同一又は相異なっているてもよい式 (I I I) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 2 が、B 1、C 1、A、C 2、B 2 の順の配置を有する共重合体であることを特徴とする請求項 2 5 ～ 3 8 のいずれかに記載の高分子固体電解質。

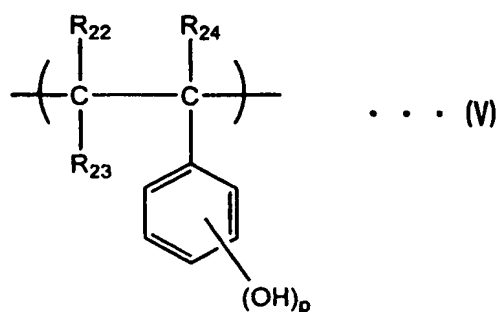
4 0. B 1、C 1、A、C 2、B 2 の順の配置が、B 1 — C 1 — A — C 2 — B 2 の結合した配列であることを特徴とする請求項 3 9 に記載の高分子固体電解質。

4 1. 式 (I) 及び式 (I I) で表される繰り返し単位を含む共重合体の数平均分子量が、5, 0 0 0 ～ 1, 0 0 0, 0 0 0 の範囲であることを特徴とする請求項 2 5 ～ 4 0 のいずれかに記載の高分子固体電解質。

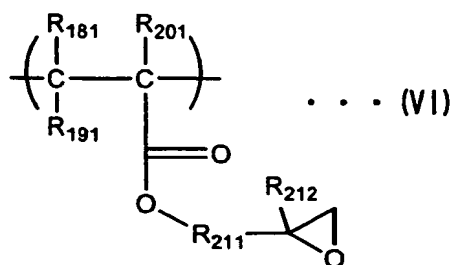
4 2. 式 (I I) で表される繰り返し単位が、式 (I V)



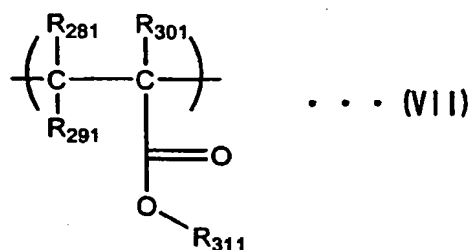
(式中、 $R_{18} \sim R_{20}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1 ～C 1 0 炭化水素基を表し、 $R_{18}$ と $R_{20}$ は結合して環を形成してもよく、 $R_{21}$ はC 1 ～C 6 アルキレン基、C 6 ～C 1 0 の2価芳香族炭化水素基、C 3 ～C 1 0 の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。) で表される繰り返し単位、式 (V)



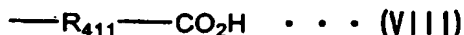
(式中、 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{24}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は $\text{C}1 \sim \text{C}10$ 炭化水素基を表し、 $p$ は $1 \sim 3$ のいずれかの整数を表す。) で表される繰り返し単位、式(VI)



(式中、 $\text{R}_{181}$ 、 $\text{R}_{191}$ 及び $\text{R}_{201}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は $\text{C}1 \sim \text{C}10$ 炭化水素基を表し、 $\text{R}_{181}$ と $\text{R}_{201}$ は結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{211}$ は $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキレン基、 $\text{C}6 \sim \text{C}10$ の2価芳香族炭化水素基、 $\text{C}3 \sim \text{C}10$ の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表し、 $\text{R}_{212}$ は、水素原子又は $\text{C}1 \sim \text{C}4$ アルキル基を表す。) で表される繰り返し単位、又は式(VII)



(式中、 $\text{R}_{281}$ 、 $\text{R}_{291}$ 及び $\text{R}_{301}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は $\text{C}1 \sim \text{C}10$ 炭化水素基を表し、 $\text{R}_{281}$ と $\text{R}_{301}$ は結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{311}$ は水素原子又は式(VIII)



(式中、 $\text{R}_{411}$  は、 $\text{C}1\sim\text{C}6$  アルキレン基、 $\text{C}6\sim\text{C}10$  の2価芳香族炭化水素基、 $\text{C}3\sim\text{C}10$  の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。) で表される官能基を表す。) で表される繰り返単位であることを特徴とする請求項25～41のいずれかに記載の高分子固体電解質。

43. 架橋高分子が、ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする請求項25～42のいずれかに記載の高分子固体電解質。

44. ネットワーク型ミクロ相分離構造を有することを特徴とする請求項25～43のいずれかに記載の高分子固体電解質。

45. 架橋高分子が、架橋剤由来のウレタン結合を含むことを特徴とする請求項26～44のいずれかに記載高分子固体電解質。

46. 架橋剤が、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物、又は分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする請求項26～45のいずれかに記載の高分子固体電解質。

47. 式(I I) で表される繰り返し単位が、エポキシ基を有する(メタ) アクリル酸誘導体から誘導される繰り返し単位であり、架橋剤がエポキシ硬化剤であることを特徴とする請求項26～46のいずれかに記載の高分子固体電解質。

48. 式(I I) で表される繰り返し単位中、 $\text{R}_9$  が、カルボキシル基を有する有機基であり、架橋剤が分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする請求項26～47のいずれかに記載の高分子固体電解質。

49. 電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、及びプロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項25～48のいずれかに記載の高分子固体電解質。

50. 電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする請求項25～49のいずれかに記載の高分子固体電解質。

51. イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P 2)、架橋点を有するポリマーセグメント(P 3) が、P 3、P 2、P 1、P 2、P 3の順の配置を有することを特徴とするポリマー。

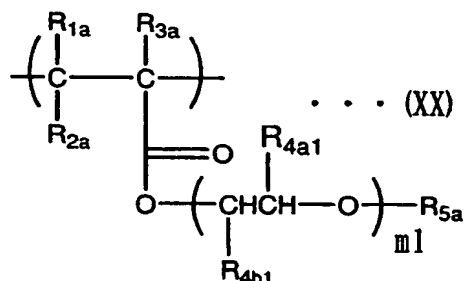
52. イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P2)、架橋点を有するポリマーセグメント (P3) が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するポリマー、架橋剤、及び電解質塩を含むことを特徴とするポリマー固体電解質用組成物。

53. イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P2)、及び架橋点を有するポリマーセグメント (P3) が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子、及び電解質塩を含むことを特徴とするポリマー固体電解質。

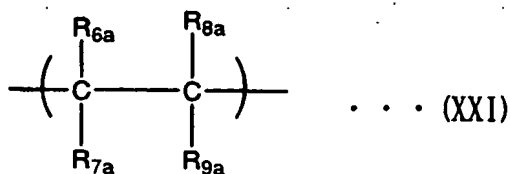
54. 請求項1～24のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、又は請求項52に記載のポリマー固体電解質用組成物を用いて成膜した固体電解質と、電極とを備えたことを特徴とする高分子固体電解質電池。

55. 請求項25～50のいずれかに記載の高分子固体電解質、又は請求項53に記載のポリマー固体電解質と、電極とを備えたことを特徴とする高分子固体電解質電池。

56. 電極が、電極活物質、及び式 (XX)

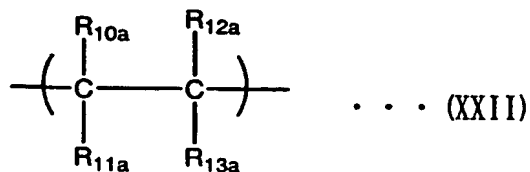


(式中、 $\text{R}_{1a} \sim \text{R}_{3a}$  は、それぞれ独立して、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 $\text{R}_{1a}$ と $\text{R}_{3a}$ は、結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_{4a1}$ 、 $\text{R}_{4b1}$ は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}_{5a}$ は、水素原子、炭化水素基、アシル基、または、シリル基を表し、 $m1$ は2～100のいずれかの整数を表し、 $\text{R}_{4a1}$ 、 $\text{R}_{4b1}$ 同士は、同一または、相異なってもよい。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A11、及び式 (XXI)



(式中、 $R_{6a} \sim R_{8a}$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 $R_{9a}$ は、アリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B11、及びブロック鎖C11が、B11、A11、C11の順の配列を有する共重合体を含む電極であることを特徴とする請求項54または55に記載の高分子固体電解質電池。

57. ブロック鎖C11が、式(XXII)



(式中、 $R_{10a} \sim R_{12a}$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 $R_{13a}$ は、アリール基またはヘテロアリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖であることを特徴とする請求項56に記載の高分子固体電解質電池。

58. ブロック鎖B11、A11、C11の順の配置が、B11-A11-C11で結合した配列であることを特徴とする請求項56または57に記載の高分子固体電解質電池。

59. 式(XX)で表される繰り返し単位を10モル以上含むことを特徴とする請求項56～58のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

60. 式(XXI)で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする請求項56～59のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

61. 式(XXII)で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする請求項57～60のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

62. 式(XX)におけるm1が、5～100のいずれかの整数であることを特徴とする請求項56～61のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

63. 式(XX)におけるm1が、10～100のいずれかの整数であることを特徴とする請求項56～61のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

64. 式 (XXII) における  $R_{13}$  がアリール基であり、式 (XXII) で表される繰り返し単位を5以上含むことを特徴とする請求項57～63のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

65. 式 (XX) で表される繰り返し単位と、式 (XXI) で表される繰り返し単位及びブロック鎖Cに含まれる繰り返し単位の合計とのモル比  $((XX) / ((XXI) + C))$  が  $1/30 \sim 30/1$  の範囲であることを特徴とする請求項56～64のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

66. 式 (XX) で表される繰り返し単位と式 (XXI) で表される繰り返し単位及び式 (XXII) で表される繰り返し単位の合計とのモル比  $((XX) / ((XXI) + (XXII)))$  が  $1/30 \sim 30/1$  の範囲であることを特徴とする請求項57～65のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

67. 共重合体の数平均分子量が  $5,000 \sim 1,000,000$  の範囲であることを特徴とする請求項56～66のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

68. 共重合体が、ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする請求項56～67のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

69. 電極中に、共重合体及び電解質塩を、 $0.5 \sim 15$  重量%の範囲で含有することを特徴とする請求項56～68のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

70. 電極が正極であり、さらに導電材を含有することを特徴とする請求項56～69のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

71. 正極が請求項69に記載の電極であり、負極が請求項56～69のいずれかに記載の電極またはアルカリ金属であることを特徴とする請求項56～68に記載の高分子固体電解質電池。

72. 正極が請求項70に記載の電極であり、負極が請求項56～69のいずれかに記載の電極またはアルカリ金属であることを特徴とする請求項57～69のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

73. 電極がさらに電解質塩を含むことを特徴とする請求項56～72のいずれかに記載の高分子固体電解質電池。

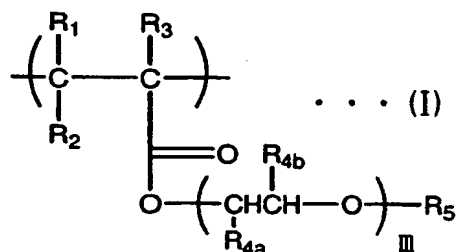
74. イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P2)、及び架橋ポリマーセグメント (P4) を有す

るポリマーを含む膜であって、膜中にネットワーク型マイクロ相分離構造を含むことを特徴とするイオン伝導性膜。

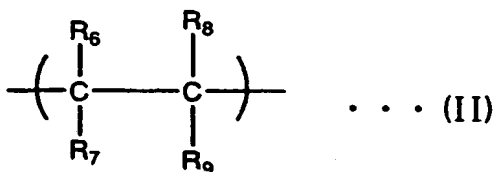
75. イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P2)、及び架橋点を有するポリマーセグメント (P3) を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子を含む膜であって、膜中にネットワーク型マイクロ相分離構造を含むことを特徴とするイオン伝導性膜。

76. イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P2)、及び架橋点を有するポリマーセグメント (P3) を有するポリマーが、マイクロ相分離構造を形成していることを特徴とする請求項75に記載のイオン伝導性膜。

77. 式 (I)

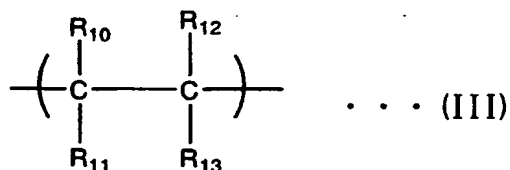


(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>は結合して環を形成してもよく、R<sub>4a</sub>及びR<sub>4b</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>5</sub>は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、mは1～100のいずれかの整数を表し、mが2以上の場合、R<sub>4a</sub>同士、R<sub>4b</sub>同士は、同一又は相異なってもよい。) で表される繰返し単位を有するブロック鎖A、式 (II)



(式中、R<sub>6</sub>及びR<sub>8</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、R<sub>6</sub>とR<sub>8</sub>は結合して環を形成してもよく、R<sub>7</sub>は、水素原子、C1～10炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミ

ノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、R<sub>9</sub>は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 1及び該ブロック鎖B 1と同一又は相異なっている式(I I)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 2、並びに、式(I I I)



(式中、R<sub>10</sub>~R<sub>12</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1~C 10炭化水素基を表し、R<sub>13</sub>は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 1及び該ブロック鎖C 1と同一又は相異なっている式(I I I)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 2が、B 1、C 1、A、C 2、B 2の順の配置を有することを特徴とする共重合体。

78. B 1、C 1、A、C 2、B 2の順の配置が、B 1-C 1-A-C 2-B 2の結合した配列であることを特徴とする請求項77に記載の共重合体。

79. 式(I)で表される繰り返し単位の重合度が、5以上であることを特徴とする請求項77又は78に記載の共重合体。

80. 式(I I)で表される繰り返し単位が5モル以上であることを特徴とする請求項77~79のいずれかに記載の共重合体。

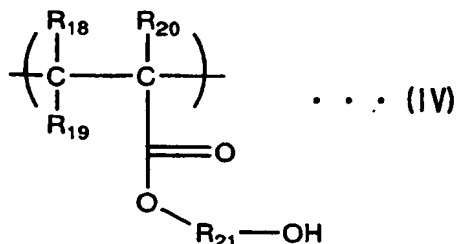
81. 式(I I I)で表される繰り返し単位が5モル以上であることを特徴とする請求項77~80のいずれかに記載の共重合体。

82. 共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式(I)で表される繰り返し単位のモル数が9.9~80%の範囲であり、式(I I)で表される繰り返し単位のモル数が0.1~50%の範囲であり、式(I I I)で表される繰り返し単位のモル数が19.9~90%であることを特徴とする請求項77~81のいずれかに記載の共重合体。

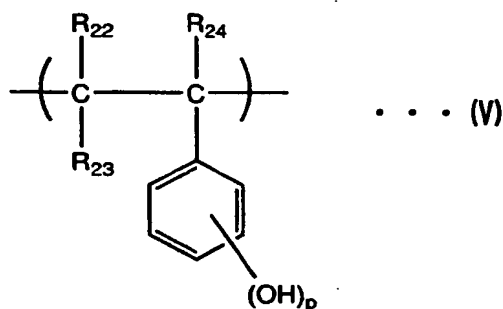


83. 数平均分子量が、5,000～1,000,000の範囲であることを特徴とする請求項77～82のいずれかに記載の共重合体。

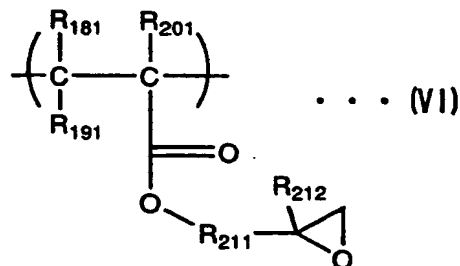
84. 式(I I)で表される繰り返し単位が、式(I V)



(式中、R<sub>18</sub>～R<sub>20</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、R<sub>18</sub>とR<sub>20</sub>は結合して環を形成してもよく、R<sub>21</sub>はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される繰り返し単位、式(V)

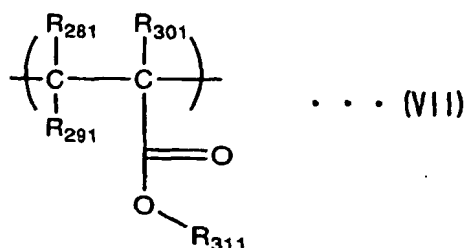


(式中、R<sub>22</sub>～R<sub>24</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、pは1～3のいずれかの整数を表す。)で表される繰り返し単位、式(V I)

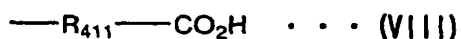


(式中、R<sub>181</sub>、R<sub>191</sub>及びR<sub>201</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、R<sub>181</sub>とR<sub>201</sub>は結合して環を形成してもよく、R<sub>211</sub>はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2

価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した 2 価有機基を表し、 $R_{212}$ は、水素原子又は C 1 ～ C 4 アルキル基を表す。) で表される繰り返し単位、又は式 (V I I)



(式中、 $R_{281}$ 、 $R_{291}$ 及び $R_{301}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は C 1 ～ C 10 炭化水素基を表し、 $R_{281}$ と $R_{301}$ は結合して環を形成してもよく、 $R_{311}$ は水素原子又は式 (V I I I)

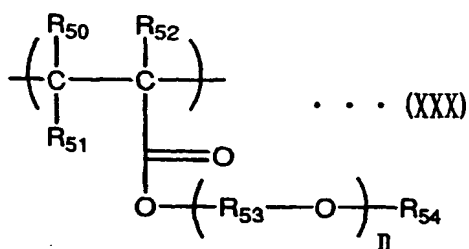


(式中、 $R_{411}$ は、C 1 ～ C 6 アルキレン基、C 6 ～ C 10 の 2 価芳香族炭化水素基、C 3 ～ C 10 の 2 価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した 2 価有機基を表す。) で表される官能基を表す。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 77 ～ 83 のいずれかに記載の共重合体。

85. ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする請求項 77 ～ 84 のいずれかに記載の共重合体。

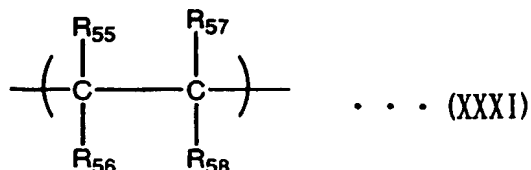
86. 遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を 1 又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法を用いることを特徴とする請求項 77 ～ 85 のいずれかに記載の共重合体の製造方法。

87. 式 (X X X)

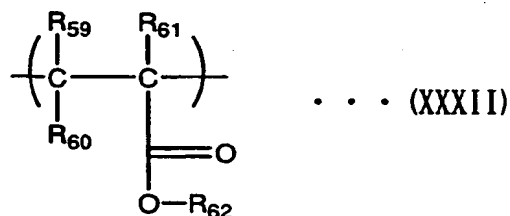


(式中、 $R_{50} \sim R_{52}$ は、それぞれ独立に水素原子、または C 1 ～ C 10 炭化水素基を表し、 $R_{53}$ は、直鎖または分枝鎖を有する C 1 ～ C 6 アルキレン基、または C 3 ～ C 10 の 2 価脂環式炭化水素基を表し、 $R_{54}$ は、水素原子、炭化水

素基、アシル基、または、シリル基を表し、 $n$ は1～100のいずれかの整数を

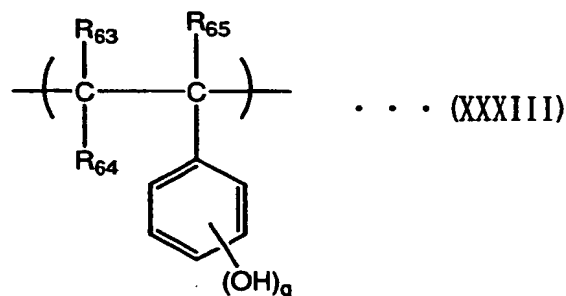


表し、 $n$ が2以上の場合、 $R_{53}$ は、同一、または相異なっているてもよい。) で表される繰り返し単位、式 (XXXI)



(式中、 $R_{55} \sim R_{57}$ は、それぞれ独立に水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 $R_{58}$ は、アリール基またはヘテロアリール基を表す。)、及び式 (XXXII)

(式中、 $R_{59} \sim R_{61}$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 $R_{59}$ と $R_{61}$ は結合して環を形成してもよく、 $R_{62}$ は、C1～12アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、またはヘテロ環基を表す。) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位、及び式 (XXXIII)



(式中、 $R_{63} \sim R_{65}$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 $q$ は1～3のいずれかの整数を表す。) で表される式 (XXXI) で表される繰り返し単位と異なる繰り返し単位を有することを特徴とする共重合体。

88. 式 (XXX) で表される繰り返し単位を、5モル以上含むことを特徴とす

る請求項 87 に記載の共重合体。

89. 式 (XXXI) 及び式 (XXXII) で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位を、5 モル以上含むことを特徴とする請求項 87 または 88 に記載の共重合体。

90. 式 (XXX) で表される繰り返し単位、式 (XXXI) 及び式 (XXXII) で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位、式 (XXXIII) で表される繰り返し単位が、ブロックで結合していることを特徴とする請求項 87 ~ 89 のいずれかに記載の共重合体。

91. 数平均分子量が、5,000 ~ 1,000,000 の範囲であることを特徴とする請求項 87 ~ 90 のいずれかに記載の共重合体。

92. 式 (XXX) で表される繰り返し単位が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、5 ~ 99 モル% の範囲であり、式 (XXXIII) で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1 ~ 95 % の範囲であることを特徴とする請求項 87 ~ 91 のいずれかに記載の共重合体。

93. 式 (XXX) で表される繰り返し単位と式 (XXXI) 及び式 (XXXII) で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位の合計モル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、5 ~ 99 % の範囲であり、式 (XXXIII) で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1 ~ 95 % の範囲であることを特徴とする請求項 87 ~ 92 のいずれかに記載の共重合体。

図 1

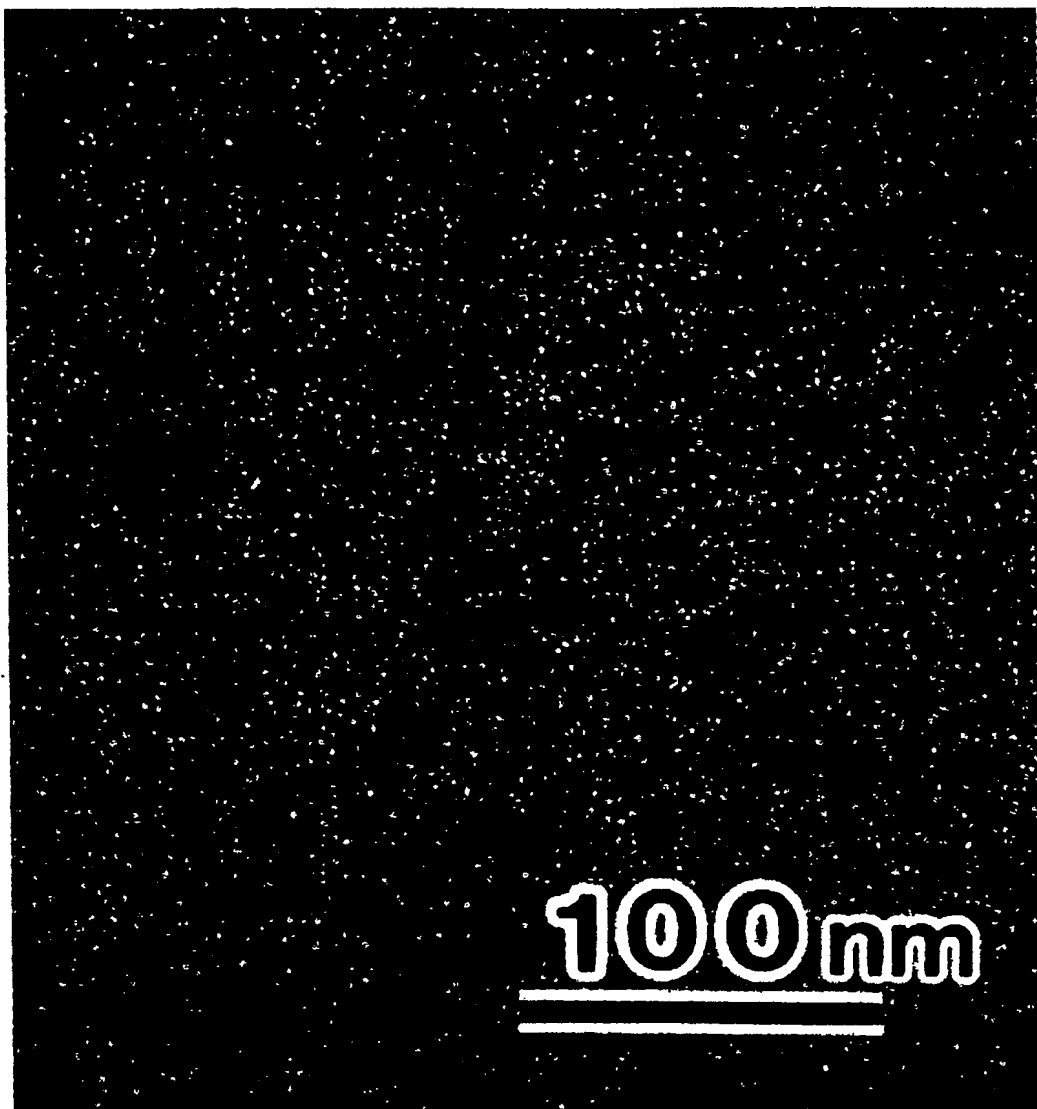


図 2

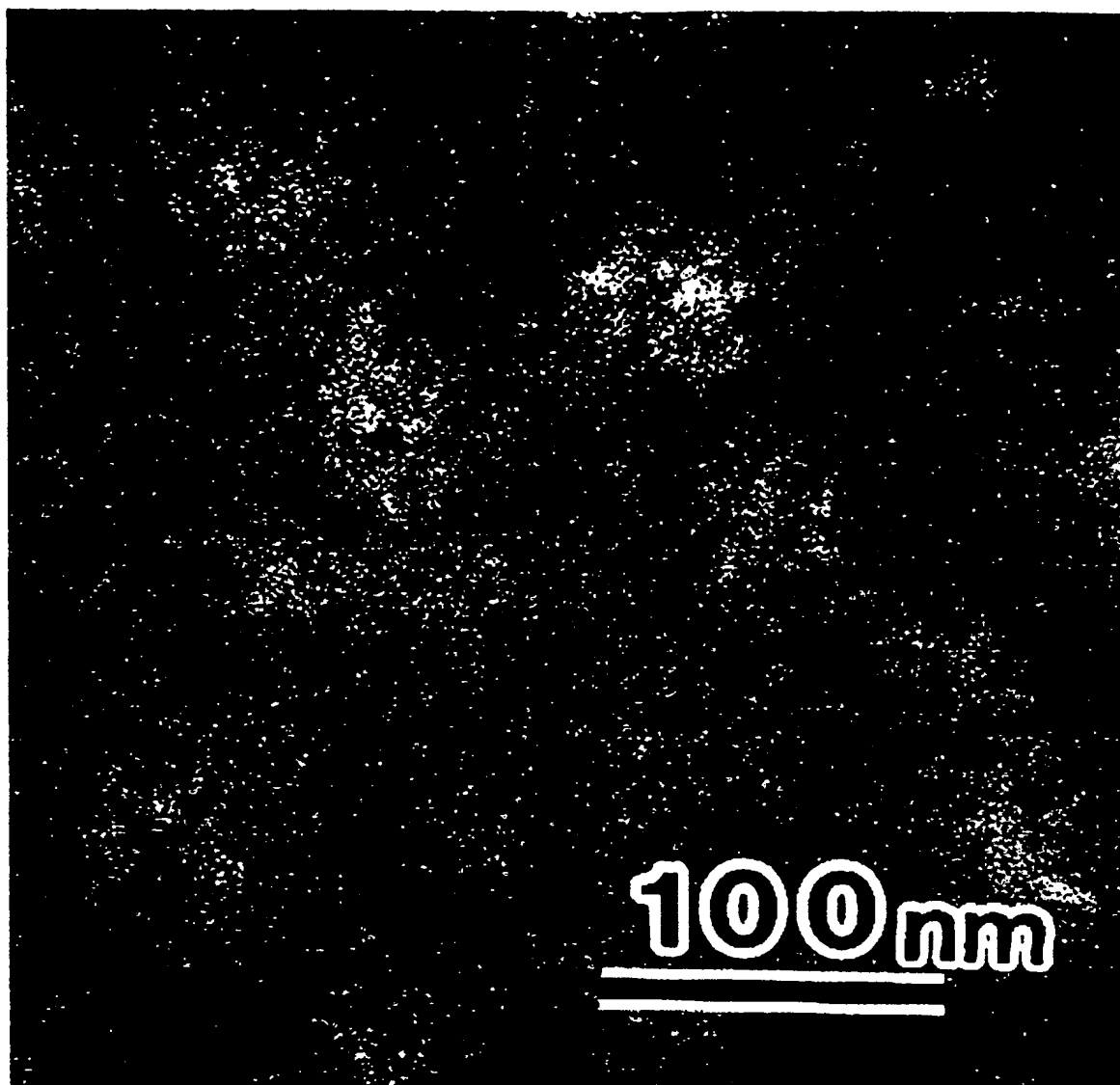
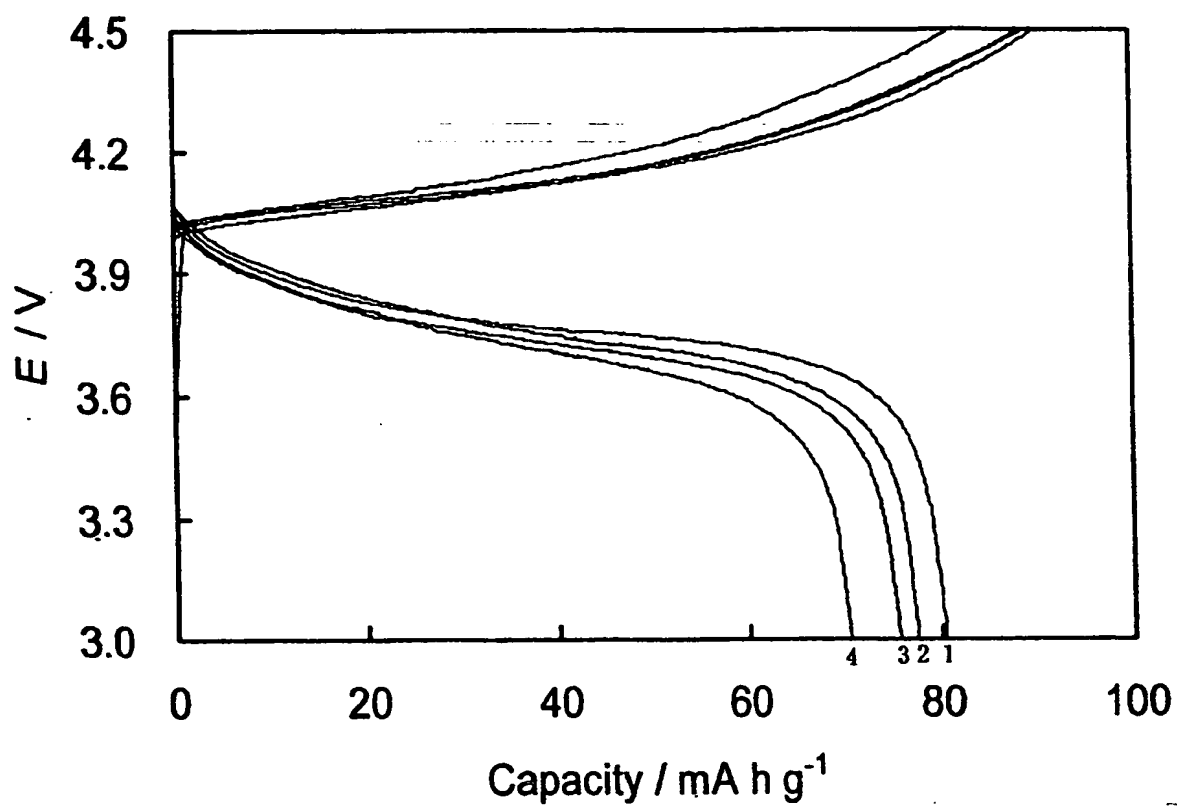


図 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000576

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/06, C08L33/14, C08L53/00, C08F297/00, H01M6/18,  
H01M10/40, H01M4/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/06, C08L33/14, C08L53/00, C08F297/00, H01M6/18,  
H01M10/40, H01M4/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                        | Relevant to claim No.                                |
|-----------|---|--|
| X         | JP 2002-260441 A (Ube Industries, Ltd.),<br>13 September, 2002 (13.09.02),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-8, 17,<br>23-24, 25,<br>26-32, 41,<br>49-50, 54-55 |
| Y         |   | 19, 43-44  |
| A         |   | 9-16, 18,<br>20-22, 33-40,<br>42, 45-48              |
| X         | JP 2003-45226 A (Ube Industries, Ltd.),<br>14 February, 2003 (14.02.03),<br>Full text<br>(Family: none)   | 1-8, 17, 23-24,<br>25, 26-32,<br>41, 49-50,<br>54-55 |
| Y         |   | 19, 43-44  |
| A         |   | 9-16, 18,<br>20-22, 33-40,<br>42, 45-48              |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April, 2004 (20.04.04)

Date of mailing of the international search report

11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000576

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | JP 5-120912 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),<br>18 May, 1993 (18.05.93),<br>Full text<br>(Family: none)  | 19,43-44              |
| A         | JP 7-109321 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>25 April, 1995 (25.04.95),<br>(Family: none)   | 1-50,54-55            |
| A         | JP 7-230810 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>29 August, 1995 (29.08.95),<br>(Family: none)  | 56-73                 |
| A         | JP 10-45994 A (Fukoku Co., Ltd., Kabushiki Kaisha Poritekku Dezain),<br>17 February, 1998 (17.02.98),<br>(Family: none)   | 1-50,54-55            |
| A         | JP 2003-518172 A (Telefonaktiebolaget LM Ericsson (publ)),<br>03 June, 2003 (03.06.03),<br>Full text<br>& WO 01/46280 A1 & US 2001/0033974 A1   | 1-50,54-55            |
| A         | JP 2003-217594 A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>31 July, 2003 (31.07.03),<br>Full text<br>(Family: none)  | 56-73                 |
| P,A       | JP 2004-107641 A (Nippon Soda Co., Ltd.),<br>08 April, 2004 (08.04.04),<br>(Family: none)   | 1-50,54-55            |
| A         | Takeshi SHINTANI et al., "Nano Kozo o Seigyo Shita Shinki Kotai Denkaishitsu no Tokusei (1)", 2002 Nen Denki Kagaku Shuki Taikai Koen Yoshishu, 04 September, 2003 (04.09.03), The Electrochemical Society of Japan, page 52, 2B31  | 1-50,54-55            |
| A         | Mikiya SHIMADA et al., "Nano Kozo o Seigyo shita Shinki Kotai Denkaishitsu no Tokusei (2)", 2002 Nen Denki Kagaku Shuki Taikai Koen Yoshishu, 04 September, 2003 (04.09.03), The Electrochemical Society of Japan, page 53, 2B32  | 1-50,54-55            |
| A         | Kiyoshi KANEMURA et al., "Nano Kozo o Seigyo Shita Shinki Kotai Denkaishitsu(MES) o Mochiita Zen Kotsuigata Lithium Denchi no Denki Kagaku Impedance -ho ni yoru to Tokusei Hyoka", 2002 Nen Denki Kagaku Shuki Taikai Koen Yoshishu, 04 September, 2003 (04.09.03), The Electrochemical Society of Japan, p.53, 2B33 | 1-50,54-55            |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000576

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In order for a group of inventions claimed in claims to satisfy the requirement of unity of invention, there must be "special technical features" for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept. As described in the attached extra sheet, it appears that the ten inventions claimed in the independent claims of this international application are to be grouped into five inventions of claims 1, 25, 26 and 51, 52, 53 and 74, 75 and 77 and 87.

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-50, 54-73

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000576

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

With respect to inventions of dependent claims, each thereof is classified in accordance with the grouping of inventions of independent claims quoted thereby as to technical matter. For example, it is recognized that claim 54 dependent from any of claims 1 to 24 or claim 52 claims inventions to be classified into two inventions, the one dependent from claim 1 and the other dependent from claim 52.

In order for a group of inventions claimed in claims to satisfy the requirement of unity of invention, there must be "special technical features" for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept. However, the group of inventions claimed in claims 1 to 93 of this international application, as judged from the description of the claims, lack even technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

Therefore, it is apparent that the group of inventions claimed in claims 1 to 93 of this international application do not satisfy the requirement of unity of invention.

Now, the number of inventions, i.e., number of inventions sharing special technical features for linking them so as to form a single general inventive concept, claimed in the claims of this international application will be studied.

Among the inventions of claims 1 to 93, the inventions defined by independent claims are ten inventions of claims 1, 25, 26, 51, 52, 53, 74, 75, 77 and 87. The inventions of claims 2 to 24 are recited quoting claim 1. The inventions of claims 29 to 44, 49 to 50 and 54 to 73 are recited quoting claim 25. The inventions of claims 27 to 50 and 55 to 73 are recited quoting claim 26. The inventions of claims 54 and 56 to 73 are recited quoting claim 52. The inventions of claims 55 to 73 are recited quoting claim 53. The invention of claims 76 is recited quoting claim 75. The inventions of claims 78 to 86 are recited quoting claim 77. The inventions of claims 88 to 93 are recited quoting claim 87. As judged from the description of the claims, claims 1, 25 and 26 are linked with each other through technical feature relating to "composition for polymer solid electrolyte" claimed in claim 1. Claims 51, 52 and 53 are linked with each other through technical feature relating to "polymer" claimed in claim 51. Claims 74 and 75 are linked with each other through technical feature relating to "ion-conductive membrane" claimed in claim 74. No other technical feature linking two or more inventions is found.

Therefore, it appears that the above ten inventions claimed in the independent claims of this international application are to be grouped into five inventions of claims 1, 25, 26 and 51, 52, 53 and 74, 75 and 77 and 87. With respect to inventions of dependent claims, each thereof is classified in accordance with the grouping of inventions of independent claims quoted thereby as to technical matter. For example, it is recognized that claim 54 dependent from any of claims 1 to 24 or claim 52 claims inventions to be classified into two inventions, the one dependent from claim 1 and the other dependent from claim 52.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B 1/06, C08L33/14, C08L53/00, C08F297/00, H01M 6/18, H01M10/40, H01M 4/60

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B 1/06, C08L33/14, C08L53/00, C08F297/00, H01M 6/18, H01M10/40, H01M 4/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                 | 関連する<br>請求の範囲の番号                            |
|-----------------|---|---|
| X               | JP 2002-260441 A(宇部興産株式会社)2002.09.13, 全文(ファミリーなし) | 1-8, 17, 23-24, 25, 26-32, 41, 49-50, 54-55 |
| Y               |   | 19, 43-44                                   |
| A               |   | 9-16, 18, 20-22, 33-40, 42, 45-48           |
| X               | JP 2003-45226 A(宇部興産株式会社)2003.02.14, 全文(ファミリー)    | 1-8, 17, 23-                                |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.04.2004

国際調査報告の発送日

11.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区役が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4 X

8 4 1 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) 関連すると認められる文献 |   |   |
|---------------------|---|---|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号  |
| Y<br>A              | なし)   | 24, 25, 26-32,<br>41, 49-50, 54-<br>55<br>19, 43-44<br>9-16, 18, 20-<br>22, 33-40, 42,<br>45-48 |
| Y                   | JP 5-120912 A(松下電器産業株式会社)1993. 05. 18, 全文(ファミリーなし)  | 19, 43-44   |
| A                   | JP 7-109321 A(信越化学工業株式会社)1995. 04. 25(ファミリーなし)  | 1-50, 54-55   |
| A                   | JP 7-230810 A(信越化学工業株式会社)1995. 08. 29(ファミリーなし)  | 56-73   |
| A                   | JP 10-45994 A(株式会社フコク&株式会社ポリテック・デザイン)1998. 02. 17 (ファミリーなし)   | 1-50, 54-55   |
| A                   | JP 2003-518172 A(テレフオンアクチーボラゲット エル エム エリクソン (パブル) ) 2003. 06. 03, 全文 & WO 01/46280 A1 & US 2001/0033974 A1              | 1-50, 54-55   |
| A                   | JP 2003-217594 A(日産自動車株式会社)2003. 07. 31, 全文(ファミリーなし)  | 56-73   |
| P, A                | JP 2004-107641 A(日本曹達株式会社)2004. 04. 08 (ファミリーなし)  | 1-50, 54-55   |
| A                   | 新谷武士ら, ナノ構造を制御した新規固体電解質の特性 (1), 2002年電気化学秋季大会講演要旨集, 2003. 09. 04, 電気化学会, p. 52, 2B31                                    | 1-50, 54-55   |
| A                   | 島田幹也ら, ナノ構造を制御した新規固体電解質の特性 (2), 2002年電気化学秋季大会講演要旨集, 2003. 09. 04, 電気化学会, p. 53, 2B32                                    | 1-50, 54-55   |
| A                   | 金村聖志ら, ナノ構造を制御した新規固体電解質 (ME S) を用いた全固体型リチウム電池の電気化学インピーダンス法による特性評価, 2002年電気化学秋季大会講演要旨集, 2003. 09. 04, 電気化学会, p. 53, 2B33 | 1-50, 54-55   |

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、(特別ページ)に記載したように、この国際出願の請求の範囲に、独立請求の範囲の発明として記載されている10個の発明は、1, 25, 26と51, 52, 53と74, 75と77と87の5個に区分されると認めた。

また、従属請求の範囲の発明は、技術的事項を引用している独立請求の範囲の発明の区分に応じて区分され、例えば、請求の範囲1~24のいずれか、又は請求の範囲52に従属している、請求の範囲54には、請求の範囲1に従属する発明と請求の範囲52に従属する発明の、2個に区分される発明が記載されていると認定された。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1~50, 54~73

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、この国際出願の請求の範囲1～93に記載されている一群の発明は、その請求の範囲の記載からして、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための技術的特徴すら存在していない。

よって、この国際出願の請求の範囲1～93に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関させるための特別な技術的特徴が存在している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

請求の範囲1～93の発明のうち、独立請求の範囲の発明として記載されているのは、請求の範囲1と25と26と51と52と53と74と75と77と87にそれぞれ記載されている10個の発明であり、請求の範囲2～24の発明は請求の範囲1の記載を引用して記載され、請求の範囲29～44と49～50と54～73の発明は請求の範囲25の記載を引用して記載され、請求の範囲27～50と55～73の発明は請求の範囲26の記載を引用して記載され、請求の範囲54と56～73との発明は請求の範囲52の記載を引用して記載され、請求の範囲55～73の発明は請求の範囲53の記載を引用して記載され、請求の範囲76の発明は請求の範囲75の記載を引用して記載され、請求の範囲78～86の発明は請求の範囲77の記載を引用して記載され、請求の範囲88～93の発明は請求の範囲87の記載を引用して記載されている。そして、請求の範囲の記載からすると、請求の範囲1と25と26とは、請求の範囲1に記載されている通りの「高分子固体電解質用組成物」に関する技術的特徴で連関し、請求の範囲51と52と53とは、請求の範囲51に記載されている通りの「ポリマー」に関する技術的特徴で連関し、また、請求の範囲74と75とは、請求の範囲74に記載されている通りの「イオン伝導性膜」に関する技術的特徴で連関していると認める。また、他に複数の発明を連関させている技術的特徴は見出し得ない。

そうすると、この国際出願の請求の範囲に、独立請求の範囲の発明として記載されている、上記した10個の発明は、1, 25, 26と51, 52, 53と74, 75と77と87の5個に区分されると認める。また、従属請求の範囲の発明は、技術的事項を引用している独立請求の範囲の発明の区分に応じて区分され、例えば、請求の範囲1～24のいずれか、又は請求の範囲52に従属している、請求の範囲54には、請求の範囲1に従属する発明と請求の範囲52に従属する発明の、2個に区分される発明が記載されていると認定されることとなる。